F. BUTKEVIČIUS
IR K. DAUKŠAS

KOKYBINĖ ANALIZĖ

VALSTYBINĖ
ENCIKLOPEDIJŲ
ŽODYNŲ IR MOKSLO
LITERATŪROS
LEIDYKLA

PRAKALBA

Kokybinės analizės knyga yra reikalinga visų pirmą aukštųjų bei kai kurių specialių mokyklų chemijos laboratorijoms. Tačiau šios knygos apimtis, autoriaus manymu, leidžia ja naudotis ir mokslo tyrimo įstaigoms bei cheminės pramonės įmonių laboratorijoms.

Šiuo metu ypačiai pasigendama kokybinės analizės literatūros lietuvių kalba. Šios knygos tikslas yra tą jaučiamą trūkumą bent iš dalies pašalinti ir tuo padėti tarybiniams chemikų kadrams augti.

Iškerojusi technika naudoja ne tik paprastuosius, bet ir retuosius elementus. Tuo būdu daugelis retųjų elementų tapo labai plačiai vartojami ir svarbūs įvairioms liaudies ūkio šakoms. Dėl tos tatai priežasties šioje knygoje nagrinėjami ne tik paprastieji, bet ir didelė dalis retųjų elementų.

Knygoje aprašytos atskirų ionų ir junginių reakcijos bei analizių eigos yra nevienodai svarbios ir nevienodai dažnai naudojamos. Todėl tekstas išspausdintas dviem šriftais. Petitu išspausdinti ne tiek svarbūs arba rečiau vartojami dalykai.

Elementariniai bendrosios ir neorganinės chemijos dalykai šioje knygoje nenagrinėjami, manant, kad skaitytojas su tomis disciplinomis yra jau gerai susipažinęs. Į teoriją vengta gilintis; teorijos įdėta tik tiek, kad aprašomosios reakcijos ir analizės metodai būtų suprantami.

Knyga leidžiama dviem pavardėm, nes didelė medžiagos dalis imta iš prof. F. Butkevičiaus „Elementarinio kokybinio analizio" ir „Retųjų elementų analizio" išsibaigusių leidimų.

Be F. Butkevičiaus, naudotasi N. Tananajevo, F. P. Tredvelio ir kitais kokybinės analizės veikalais.

K. Daukšas

ĮVADAS

Kokybinės analizės tikslas yra trumpiausiu keliu surasti tiriamojoje medžiagoje glūdinčius cheminius individus. Cheminiais individais čia vadinami palaidi elementai, junginiai ir ionai. Tenka pažymėti, kad paprastieji kokybinės analizės metodai ne visuomet įgalina surasti visus junginius, sudarančius tiriamąją medžiagą. Taip yra dėl to, kad daugelis junginių ir juos sudarančių ionų yra nepatvarūs ir pakinta analizės eigos metu. Toji priežastis verčia dažnai tenkintis tik atskirų elementų arba juos atitinkančių ionų, bet ne buvusių medžiagoje junginių, konstatavimu.

Kai kuriais atvejais kokybinė analizė duoda šiokių tokių nurodymų ir apie kiekybinę tiriamosios medžiagos sudėtį. Prityręs kokybininkas gana dažnai gali pasakyti, kad tiriamoje medžiagoje ieškomojo individo yra, palyginti, „daug", „mažai" arba tik „pėdsakai".

Atskirais atvejais ieškomuosius individus galima konstatuoti tiesiog, kaip sakoma, „iš uždavinio", bet dažniau tenka juos suskirstyti į grupes ar net atskirti iš mišinio pavieniui, ir tik tuomet atlikti identifikuojamąsias reakcijas. Analizuojamosios medžiagos suskirstymas į grupes ir jų izoliavimas pavieniui sudaro vadinamąją analizės eigą. Tuo būdu tenka analizuoti „iš uždavinio" arba „iš eigos". Aplamai, kokybinėje analizėje tiriamosios medžiagos individai galų gale paverčiami tokiais junginiais ar jiems duodama tokia forma, kad išeitų aikštėn jų skirtingi, specifiniai savumai.

Dažniausiai panaudojami cheminių individų specifiniai savumai, įgalinantieji identifikuoti, yra šie: s p a l v a, k r i s t a l ų f o r m a ir k v a p a s. Pavyzdžiui, permanganato iono— MnO_4^- violetinė spalva, magnio amonio fosfato—$MgNH_4PO_4$ savotiška kristalų forma ir amoniako—NH_3 specifinis kvapas panaudojama tiems individams pažinti.

Daugelis cheminių individų neturi jiems vieniems būdingų, t. y. specifinių, savumų, nes jų savumai yra panašūs į kitų individų savumus, pvz., bario ir stroncio sulfatai ($BaSO_4$, $SrSO_4$) yra labai panašūs. Tokius individus identifikuojant, reikia juos visų pirma atskirti vienus nuo kitų. Žinomi ir tokie atvejai, kai viena kuri nors medžiaga trukdo tolimesnę analizės eigą. Tokia medžiaga turi būti atskirta ir pašalinta. Iš to aišku, kad atskirų individų, lygiai kaip ir atskirų individų grupių, atskyrimas yra labai svarbi kokybinės analizės operacija. Atskyrimas remiasi dažniausiai netirpių junginių susidarymu ir nuosėdų išsiskyrimu iš tirpalo. Todėl nuosėdų tirpumas vaidina didelį vaidmenį kokybinėje analizėje. Be to, skirtingi medžiagų lakumai arba skirtingos virimo temperatūros taip pat panaudojama įvairioms medžiagoms atskirti.

Cheminiai individai surandami iš jų specifinių savumų, todėl artimiausias kokybinės analizės uždavinys yra individų savumų tyrinėjimas. Individo savumų pasireiškimas priklauso nuo aplinkos arba nuo kitų individų veikimo, todėl kokybinės analizės turinį sudaro individo veikimo arba jo reagavimo su kitais individais tyrimas. Praktiškai yra svarbios, toli gražu, ne visos individo reakcijos su kitais individais, bet tik jam būdingos, t. y. tokios, kurioms vykstant lengva pastebėti individo specifinius savumus. Kai mums rūpimas individas reaguoja su medžiaga, parodančia specifinius individo savumus, tai toji medžiaga vadinama r e a g e n t u. Pavyzdžiui, chloro ionai su sidabro ionais duoda netirpias, į varškę panašias sidabro chlorido nuosėdas:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl.$$

Būdingų sidabro chlorido nuosėdų atsiradimas yra specifinis

sidabro ir chloro ionų savumas. Todėl **sidabro ionai yra reagentas chloro ionams, o chloro ionai yra reagentas sidabro ionams.** Trivalentės geležies ionai su rodanido ionais duoda ryškiai raudonos spalvos, tirpų geležies (III) rodanidą:

$$Fe^{+++} + 3CNS^{-} = Fe(CNS)_3.$$

Rodanido ionai yra reagentas trivalenčiai geležiai.

Kai reagentas duoda specifinę reakciją tik su viena mums rūpima medžiaga, tai jis vadinamas **specifiniu** reagentu. Pavyzdžiui, Fe^{+++} specifinis reagentas yra rodanidas, nes raudoną junginį duoda jis tik su Fe^{+++}, bet ne su kitų metalų ionais. Kai reagentas duoda panašią reakciją su keliomis medžiagomis, jisai vadinamas **grupiniu** reagentu. Pavyzdžiui, chloro ionai duoda panašias nuosėdas su Ag^{+}, Pb^{++} ir Hg^{+} ionais:

$$Pb^{++} + 2Cl^{-} = PbCl_2;$$
$$Hg^{+} + Cl^{-} = HgCl.$$

Todėl chloro ionai yra grupinis Ag^{+}, Hg^{+} ir Pb^{++} reagentas.

*

Kokybinė analizė yra grynai praktiškiems reikalams taikomas mokslas. Todėl ji skirstoma į atskiras rūšis pagal praktiškus medžiagų identifikavimo atlikimo būdus, o ne pagal naudojamų metodų reakcijų principus. Taip skirstant kokybinę analizę, gaunami trys jos skyriai, būtent: **makro, mikro ir lašų.**

Makro analizė. Tuo metodu analizuojant, reakcijos atliekamos dažniausiai mėgintuvėliuose (tirtukuose) ir kartais mažose stiklinėse, kolbutėse ir lėkštelėse. Reakcijos ir jų produktai stebimi akimis ir kartais uosle. Toji analizės rūšis remiasi nuosėdų atsiradimu, spalvos pasireiškimu, spalvos pakitimu arba dujų atsipalaidavimu.

Pavyzdžiui:

$$\underset{\text{(bespalvis)}}{Mn^{++}} + PbO_2 \rightarrow \underset{\text{(violetinis)}}{MnO_4^{-}}$$ (spalvos pasireiškimas);

$Sb^{+++} + S^{--} \rightarrow Sb_2S_3$ (oranžinės nuosėdos);

$NH^{+}_{4} + OH^{-} \rightarrow NH_3$ (aštraus kvapo dujos).

Makro analizė yra visų svarbiausias neorganinės kokybinės analizės skyrius. Jos metodai yra tiek ištobulinti, kad įgalina identifikuoti bet kurį neorganinį cheminį individą. Šioji knyga ir nagrinėja daugiausia makro analizės metodus, o mikro ir lašų metodai čia mažai tepaliesti.

Mikro analizė. Mikro analizės reakcijos atliekamos mikroskopo stikleliuose ir reakcijų produktai stebimi mikroskopu. Mikro analizė remiasi būdingų kristalų pasidarymu:

$$Mg^{++} + NH_4^{+} + PO_4^{---} + 6H_2O = MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O.$$

Magnio amonio fosfato heksahidrato kristalų forma yra tai druskai labai būdinga (žr. 48 psk. 20 pav.) ir magnis mikro analizėje identifikuojamas tos druskos pavidalu.

Mikro analizė tenkinasi labai mažu tiriamosios medžiagos ir reagentų kiekiu, bet jos metodai nėra taip ištobulinti ir tokie universalūs kaip makro analizės.

Lašų, arba dėmių, analizė. Lašų analizės reakcijos atliekamos ant filtruojamo popieriaus ir kartais ant laikrodžio stiklo. Tiriamojo tirpalo ir reagento lašai lašinami vienas ant kito ar vienas šalia kito. Lašams susidūrus atsiranda reakcijos produktų būdinga spalva, arba dėmė, iš kurios ir sprendžiama apie reakcijoj dalyvavusius individus. Pavyzdžiui, švino druskos tirpalo lašas, suleistas su kalio chromato tirpalo lašu, duoda geltoną švino chromato dėmę, iš kurios ir pažįstamas švinas:

$$Pb^{++} + CrO_4^{--} = PbCrO_4.$$

Lašų analizė tenkinasi taip pat labai mažais medžiagos kiekiais, bet ir jos metodai nėra tokie universalūs, kaip makro analizės metodai.

Kokybinės analizės reikšmė. Tiriant arba naudojant gamyboje chemiškus kitimus ir sudarant įvairius mišinius bei gaminant lydinius, visada reikia paimti atitinkamų savumų reikiamus medžiagų kiekius. Tuo būdu net paprasčiausiame

chemiškame kitime susiduriama su kokybine ir kiekybine medžiagų sudėtimi, kurią galima nustatyti tik cheminės analizės metodais. Ir pati chemija tapo tikruoju eksperimentiniu mokslu, tik pradėjus naudoti analizinius metodus. Lomonosovas jau prieš 200 m. įrodinėjo, kad chemijoje reikia „viską matuoti, viską sverti, nes reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų svoriai yra tie patys". Lomonosovo žodžiai buvo pirmasis balsas, reikalaujantis tinkamo dėmesio cheminei analizei.

Analizinė chemija susideda iš dviejų, glaudžiai susietų disciplinų — kokybinės ir kiekybinės analizės.

Norint kiekybiškai nustatyti tiriamosios medžiagos sudedamąsias dalis, reikia žinoti kokybinę sudėtį, nes atskiri kiekybiniai metodai pritaikomi ne visoms, bet tik tam tikroms medžiagos sudedamųjų dalių kombinacijoms. Tatai reiškia, kad tik atlikus kokybinę analizę, galima imtis kiekybinės. Iš čia ir plaukia kokybinės ir kiekybinės analizės glaudumas.

Reikalingos chemijai žaliavos imamos gamtoje. Pirmasis žaliavų vertinimas atliekamas kokybine analize. Be kokybinės analizės nemokėtume atskirti geležies mineralų nuo mangano ir vario mineralų, negalėtume pasakyti, ar rasti klodai yra kalkakmenio, ar dolomito, ar magnezito, nepažintume, ar balti kristalai yra sūdomosios druskos, ar salietros ir t. t. Kitaip sakant, be analizės negalėtume rasti cheminei pramonei reikalingų žaliavų, o ir radę nežinotume, kam toji žaliava tinka. Tatai reikštų, kad ir pačios cheminės pramonės negalėtume turėti. Cheminė pramonė gamina metalus ir jų lydinius, statybines ir rišamąsias medžiagas, trąšas, dažus, vaistus ir daugybę kitų šių dienų žmonijai reikalingų dalykų. Tų gaminių neturėti ar jų netekti reikštų ne ką kitą, kaip grįžimą į primityvų gyvenimą.

Kokybinė analizė, kaip neatskiriama analizinės ir tuo pačiu visos chemijos dalis, yra žmonijos progreso stimulas. Formulėmis nusagstyti kokybinės analizės knygų puslapiai apginkluoja tarybinius kadrus reikalingiausiomis chemijos žiniomis, tuo palengvina įvykdyti stalininių penkmečių planus prieš numatytą laiką ir spartina socialistinę statybą.

Pavadinimai. K o n c. reiškia koncentruotą tirpalą, o p r a s k. — praskiestą. Koncentruoti druskų tirpalai yra artimi sotiems jų tirpalams. Koncentruotų rūgščių ir amoniako koncentracijos duotos 10 lentelėje (žr. 15 psk.).

K o n c e n t r a c i j a yra medžiagos kiekis tūrio vienete. Koncentracija žymima [ ] skliaustais pvz., $[H^+]$ reiškia vandenilio gramionų kiekį litre. Be to, [ ] skliaustais žymimi kompleksai; pvz., $K_4[Fe(CN)_6]$ reiškia $Fe(CN)_6^{----}$ kompleksinį joną.

T i r p a l a s, kai nėra kitokio pažymėjimo, reikia suprasti vandeninis. Kai temperatūra nenurodoma, reikia suprasti kambario temperatūrą (15—20°).

H i d r a t u o t a s, reiškia — turintis negriežtai žinomą vandens molekulių kiekį. Tatai žymima aq arba nH_2O.

K u b i n i s c e n t i m e t r a s šioje knygoje vadinamas mililitru ir žymimas ml.

I. TEORINĖ DALIS

1. ELEKTROLITAI

Didžioji dalis kokybinių reakcijų vykdomos rūgščių, šarmų ir druskų tirpaluose. Tos medžiagos vandeniniuose tirpaluose yra suskilusios į ionus ir todėl jų tirpalai praleidžia elektros srovę. Elektros srovė išskiria prie elektrodų ištirpusios medžiagos ionus neutralių dalelių pavidalu. Skylančios į ionus medžiagos vadinamos elektrolitais. Elektrolitai yra suskilę į teigiamus ir neigiamus ionus, vadinamus kationais ir anionais. Kationai turi teigiamus, o anionai — neigiamus elektrinius įlydžius. Dėl tos priežasties kationai keliauja prie katodo (neigiamo), o anionai — prie anodo (teigiamo). Elektrolitų skilimas į ionus vadinamas elektrolitine disociacija. Pavyzdžiai:

$HCl = H^+ + Cl^-$; $\quad Ba(OH)_2 = Ba^{++} + 2OH^-$;

$HNO_3 = H^+ + NO_3^-$; $\quad K_2CrO_4 = 2K^+ + CrO_4^{--}$;

$NaOH = Na^+ + OH^-$; $\quad Na_2HPO_4 = 2Na^+ + HPO_4^{--}$.

Iš elektrolitinės disociacijos pavyzdžių matyti, kad ionai yra atomai, ar atomų grupės, turinčios elektrinį įlydį. Dėl tos priežasties palaidų, neutralių atomų savumai yra vienoki, o jų ionų — kitoki. Vienos ir tos pačios rūšies ionų savumai yra visada tie patys.

Paėmę druskos rūgšties, kalio chlorido ir magnio chlorido tirpalus, turėsime nevienodos kilmės chloro ionų, o paėmę sidabro nitrato, nitrito ir sulfato — nevienodos kilmės sidabro ionų:

$HCl = H^+ + Cl^-$; $AgNO_3 = Ag^+ + NO_3^-$;

$KCl = K^+ + Cl^-$; $AgNO_2 = Ag^+ + NO_2^-$;

$MgCl_2 = Mg^{++} + 2Cl^-$; $Ag_2SO_4 = 2Ag^+ + SO_4^{--}$.

Suleidžiant bet kurio chlorido tirpalą su bet kurios sidabro druskos tirpalu, visuomet gaunamas tas pats rezultatas, t. y. baltas, netirpus sidabro chloridas — AgCl. Sidabro chlorido pasidarymo reakcija priklauso tik nuo sidabro ir chloro ionų, bet nepriklauso nuo jų partnerių:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl\,.$$

Ionų ir tuo pačiu elektrolitų savumai yra svarbūs, nes daugelis analizinės chemijos reakcijų yra i o n i n ė s r e a k c i j o s.

Silpnieji elektrolitai. Daugelio (palyginti) elektrolitų tirpalai pasižymi mažu elektros laidumu. Tasai faktas, lygiai kaip ir kiti žinomi reiškiniai, verčia manyti, kad tų medžiagų tirpaluose tėra mažai ionų, kitaip sakant, jos maža dalimi tesusiskaido į ionus. Tokie elektrolitai vadinami s i l p n a i s e l e k t r o l i t a i s. Silpnų elektrolitų pavyzdžiais galima imti acto rūgštį — CH_3COOH, amonio hidroksidą — NH_4OH, sieros vandenilį — H_2S, boro rūgštį — H_3BO_3 ir t. t. Silpnieji elektrolitai pasižymi mažu elektrolitinės disociacijos laipsniu, kuris priklauso nuo praskiedimo. Kadangi silpnųjų elektrolitų elektrolitinės disociacijos reakcijos vyksta visai taip pat, kaip ir kitos cheminės reakcijos, tai ir joms galima taikyti veikiančiųjų masių dėsnį. Tos reakcijos neina iki galo, bet baigiasi tam tikra pusiausvyra. Tuo būdu veikiančiųjų masių dėsnis nusako sąlygas disociacijos reakcijų pusiausvyroms pastūmėti norima linkme. Bandymais įrodyta, kad keičiant silpnų elektrolitų praskiedimą, kinta disociacijos laipsnis, o disociacijos konstanta lieka praktiškai pastovi (1 lent.).

1 lent. CH_3COOH disociacijos laipsnis ir konstanta

Tirpalo tūris (praskiedimas), kuriame yra 1 grammol. CH_3CO_2H, V	Disociacijos laipsnis α	Disociacijos konstanta $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$
13,57 litro	0,0157	0,00001845
27,14 „	0,0222	0,00001851
54,28 „	0,03118	0,00001849
108,56 „	0,0438	0,00001849
432,2 „	0,08568	0,00001849
864,4 „	0,119	0,00001850
1737,0 „	0,1641	0,00001854
3474,0 „	0,2236	0,00001855
6948,0 „	0,3013	0,00001870

Iš 1 lentelės matyti, kad kintant praskiedimui, kinta disociacijos laipsnis taip, kad K išsilaiko pastovi.

Pastabos. Veikiančiųjų masių dėsnio negalima taikyti stipriųjų elektrolitų elektrolitinės disociacijos reakcijoms, nes keičiant jų tirpalų praskiedimą, disociacijos konstantos pastovumas neišsilaiko, nes veikiančiųjų masių dėsnis čia negalioja.

Tiksliuose apskaičiavimuose, taikant veikiančiųjų masių dėsnį, reikia imti ionų aktingumus, o ne koncentracijas (žr. fiz. chem. vadovėlius).

Stiprieji elektrolitai, pagal elektrolitinės disociacijos teoriją, vandeniniuose tirpaluose yra labai, bet vis dėlto ne visai susiskaidę į ionus: jų disociacijos laipsnis didėja su praskiedimu. Tatai vaizduoja 2 lent.

2 lent. Druskų disociacijos laipsnis

Praskiedimas litrais	Disoc. laipsnis druskoms M X_2 ($MX_2 = Me^{++} + 2X^-$)	Disoc. laipsnis druskoms M X ($MX = M^+ + X^-$)
1	0,58	0,75
5	0,71	0,83
10	0,75	0,85
100	0,88	0,93
1000	0,96	0,97

Polihidrinių rūgščių skilimas į ionus. Polihidrinės rūgštys skaidosi į ionus palaipsniui. Iš pradžių atskyla vienas vandenilio ionas, po to antrasis ir pagaliau trečiasis ir t. t. Pirmasis vandenilis atskyla visų lengviausiai, antrasis — sunkiau, o trečiasis — labai sunkiai. Pavyzdžiui, fosforo rūgštis taip disocijuoja į ionus:

$$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-;$$
$$H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{--};$$
$$HPO_4^{--} = H^+ + PO_4^{---}.$$

3 lent. Rūgščių disociacijos konstantos

Disociacijos reakcija	Disociacijos konstanta K	Disociacijos reakcija	Disociacijos konstanta K
$H_2CO_3=H^++HCO_3^-$	3.10^{-7}	$H_2S=H^++HS^-$	6.10^{-8}
$HCO_3^-=H^++CO_3^{--}$	6.10^{-11}	$HS^-=H^++S^{--}$	$1,2.10^{-15}$
$H_3PO_4=H^++H_2PO_4^-$	9.10^{-3}	$CH_3CO_2H=H^++CH_3CO_2^-$	$1,8.10^{-5}$
$H_2PO_4^-=H^++HPO_4^{--}$	2.10^{-7}	$H_2C_2O_4=H^++HC_2O_4^-$	$3,9.10^{-2}$
$HPO_4^{--}=H^++PO_4^{---}$	$3,6.10^{-13}$	$HC_2O_4^-=H^-+C_2O_4^{--}$	$4,9.10^{-5}$
$H_3BO_3=H^++H_2BO_3^-$	$5,5.10^{-10}$	$HCN=H^++CN^-$	7.10^{-10}
$HNO_2=H^++NO_2^-$	4.10^{-4}	$HSO_4^-=H^++SO_4^{--}$	3.10^{-2}
$H_2SO_3=H^++HSO_3^-$	$1,7.10^{-2}$	$HF=H^++F^-$	$7,4.10^{-4}$
$HSO_3^-=H^++SO_3^{--}$	1.10^{-7}	$H_3AsO_3=H^++H_2AsO_3^-$	$5,8.10^{-10}$
$H_3AsO_4=H^++H_2AsO_4^-$	$5,62.10^{-3}$	$H_2AsO_3^-=H^++HAsO_3^{--}$	3.10^{-14}
$H_2AsO_4^-=H^++HAsO_4^{--}$	$1,7.10^{-7}$	$HN_3=H^++N_3^-$	$1,9.10^{-5}$
$HAsO_4^{--}=H^++AsO_4^{---}$	$2,95.10^{-12}$	$H_2S_2O_3=H^++HS_2O_3^-$	1.10^{-2}
$HJO_4=H^++JO_4^-$	$2,3.10^{-2}$	$HJO_3=H^++JO_3^-$	$1,67.10^{-1}$

Fosforo rūgštis yra vidutinio stiprumo pirmosios disociacijos atžvilgiu, silpna — antrosios ir labai silpna — trečiosios atžvilgiu. 3 lentelėje duotos įvairių rūgščių disociacijos konstantos įgalina palyginti tų rūgščių stiprumą.

2. VANDENS ELEKTROLITINĖ DISOCIACIJA

Iš nepaprastai mažo vandens elektros laidumo galima spręsti, kad elektrolitinė disociacija

$$H_2O = H^+ + OH^-$$

mažai tevyksta. Tuo būdu vanduo yra vienas silpniausių elektrolitų. Tatai rodo ir maža vandens elektrolitinės disociacijos konstanta:

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = K_{H_2O} = 1{,}1.10^{-16} \text{ (18° temper.).}$$

Praktiškai imdami, galime visas vandens molekules laikyti nedisocijuotomis, tuomet dydis $[H_2O]$ pavirsta konstanta $\frac{1000}{18{,}016} = 55$. Tatai yra vandens litro svorio santykis su vandens molekuliniu svoriu, arba vandens koncentracija. Pasinaudoję tuo skaičiumi, gauname:

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{55} = 1{,}1.10^{-16}, \text{ arba}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = P_{H_2O} = 10^{-14{,}2} \text{ (18° temper.).}$$

P_{H_2O} dydis vadinamas v a n d e n s i o n ų s a n d a u g a. Ionų sandauga kinta su temperatūra, kaip duota 4 lentelėje.

4 l e n t. Vandens ionų sandauga

t°	P_{H_2O}	$[H^+] = [OH^-]$
0°	$10^{-14{,}9}$	$10^{-7{,}5}$
18°	$10^{-14{,}2}$	$10^{-7{,}1}$
25°	$10^{-13{,}9}$	10^{-7}
50°	$10^{-13{,}2}$	$10^{-6{,}6}$
100°	$10^{-12{,}2}$	$10^{-6{,}1}$

Iš lentelės aiškėja, kad, kylant temperatūrai, ionų sandauga didėja; vadinasi, didėja ir vandenilio ir hidroksilo ionų koncentracijos. Aplamai, vandens aktyvumas priklauso nuo vandenilio ir hidroksilo ionų koncentracijų, todėl vanduo yra aktyvesnis aukštesnėje temperatūroje. Kadangi, vandeniui disocijuojant, vandenilio ir hidroksilo ionų pasidaro po lygiai,

tai neutraliame vandenyje kambario temperatūroje vandenilio ionų koncentracija lygi apytikriai 10^{-7}, t. y. neutralaus vandens litre yra 10^{-7} gramionų vandenilio. Suprantama, kad neutralaus vandens litre yra taip pat 10^{-7} gramionų hidroksilo. Iš to, kas pasakyta, seka, kad tirpalų reakcijas galima žymėti vandenilio arba hidroksilo ionų koncentracija, būtent:

$[H^+] = 10^{-7} = [OH^-]$ reiškia neutralus,
$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$ „ rūgštus,
$[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$ „ šarminis.

Įvairiuose apskaičiavimuose esti keblumų, operuojant su neigiamais laipsnių rodikliais. Todėl dabar susitarta vietoj vandenilio ionų koncentracijos vartoti dydį pH. Jisai suprantamas kaip neigiamas vandenilio ionų koncentracijos logaritmas:

$$pH = -\lg [H^+].$$

Neutraliame tirpale turime:

$$[H^+] = 10^{-7}, \text{ tai } pH = 7.$$

Visiškai disocijuotos rūgšties $\frac{N}{10}$ tirpale esti:

$$[H^+] = 10^{-1}, \; pH = 1.$$

$\frac{N}{100}$ tokios rūgšties tirpale:

$$[H^+] = 10^{-2}, \; pH = 2.$$

$\frac{N}{1000}$ rūgšties tirpale:

$$[H^+] = 10^{-3}, \; pH = 3 \text{ ir t. t.}$$

Visiškai disocijuotų šarmų $\frac{N}{10}$ tirpalas turi:

$$[OH^-] = 10^{-1}, \; [H^+] = 10^{-14}:10^{-1} = 10^{-13}, \; pH = 13.$$

$\frac{N}{1000}$ šarmų tirpalas turi:

$$[OH^-] = 10^{-3}, \; [H^+] = 10^{-11}, \; pH = 11.$$

Iš to matyti, kad:

$$pH + pOH = 14,$$
$$pOH = 14 - pH,$$
$$pH = 14 - pOH.$$

Vadinasi, pH reikšmė apibūdina tiek rūgščius, tiek šarminius tirpalus, būtent:

$pH = 7$ reiškia neutralus,
$pH < 7$ „ rūgštus,
$pH > 7$ „ šarminis, arba šarmus.

Vandenilio ionų koncentracija perskaičiuojama į pH iš lygties:

$$pH = - \lg [H^+].$$

Sakysime, duota $[H^+] = 0{,}00327$, reikia rasti pH. Iš lygties turime: $pH = - \lg 0{,}00327 = - \lg 3{,}27 \cdot 10^{-3} = - (0{,}515 - 3) = 2{,}485$. Ir atvirkščiai, turėdami pH, galime surasti $[H^+]$.

3. INDIKATORIAI

Kai kurie organiniai dažai, kaip lakmus, metiloranžas, fenolftaleinas ir kiti, keičia spalvą priklausomai nuo vandenilio ionų koncentracijos, arba pH didumo. Tokios medžiagos gali būti panaudojamos tiriamojo tirpalo reakcijai surasti. Tos medžiagos pavadintos i n d i k a t o r i a i s. Kokybinėje analizėje reikalaujama iš indikatoriaus, kad jis parodytų, ar tiriamasis tirpalas yra „šarmus", „rūgštus", arba „neutralus".

Įsidėmėtina, kad rūgštiniame tirpale vandenilio ionų koncentracija yra didesnė negu hidroksilo ionų, o šarminiame — atvirkščiai, vandenilio ionų koncentracija yra mažesnė negu hidroksilo ionų; neutraliame tirpale ir vandenilio ir hidroksilo ionų koncentracijos yra lygios. Tą patį gali nusakyti ir pH reikšmė, būtent: rūgščiame tirpale pH yra mažesnis už 7, šarmiame tirpale — didesnis už 7, o neutraliame tirpale — lygus 7.

Atskirų indikatorių parodoma rūgštinė ar šarminė reakcija nesutampa su tikruoju tirpalo reakcijos supratimu, nes dauge-

lio indikatorių spalvos pasikeitimas nesutampa su neutraliuoju tašku. Be to, indikatoriai pakeičia spalvą ne staiga, bet tam tikrame vandenilio ionų koncentracijos, arba pH kitimo intervale. Iš to seka, kad indikatoriaus parodymai nėra griežti. Kadangi kokybinėje analizėje reagentai dedami iš a k i e s, tai ir griežtas tirpalo reakcijos žinojimas nėra būtinas. Pilnai pakanka žinoti, kad tirpalo reakcija yra aiškiai šarmi arba aiškiai rūgšti.

Indikatorių spalvos pasikeitimo priklausomybė nuo vandenilio ionų koncentracijos ir tirpalo pH duota 5 lentelėje.

5 l e n t. **Indikatorių spalvos pasikeitimas**

Indikatorius	Spalva ryškiai rūgščiame tirpale	Spalva ryškiai šarmiame tirpale	Spalvos pasikeitimo $[H^+]$ intervalas	pH intervalas
Fenolftaleinas	bespalvis	raudonas	10^{-8}—10^{-10}	8—10
Lakmus	raudonas	mėlynas	10^{-5}—10^{-8}	5—8
Metiloranžas	raudonai oranžinis	geltonai oranžinis	10^{-4}—10^{-5}	4—5
Kongo popierius	mėlynas	raudonas	$10^{-2,5}$—10^{-4}	2,5—4
Metilo rauda	raudonas	geltonas	10^{-4}—10^{-6}	4—6
Rozolinė rūgštis	geltona	raudona	10^{-7}—10^{-8}	7—8
Kurkumo popierius	geltonas	raudonai rudas	$10^{-7,5}$—$10^{-9,5}$	7,5—9,5
Timolftaleinas	bespalvis	mėlynas	10^{-9}—10^{-11}	9—11
Nitraminas	„	oranžiškai rudas	10^{-11}—10^{-13}	11—13

Iš lentelės seka, kad lakmus pakeičia spalvą, pereinant tirpalui per neutralų tašką; fenolftaleinas pakeičia spalvą, pereinant tirpalui per silpno šarmingumo intervalą; metiloranžas pakeičia spalvą, pereinant tirpalui per silpno rūgštumo intervalą. Tuo būdu fenolftaleino spalva pasikeičia, kai prie amoniako dedamas amonio chloridas, o metiloranžas pakeičia spalvą, kai prie acto rūgšties dedamas natrio acetatas (žr. 5 psk). Suprantama, kad indikatoriai pakeičia spalvą, kai einame nuo ryškiai rūgštaus prie ryškiai šarmingo tirpalo, ir priešingai.

Platesne prasme indikatoriais galima suprasti bet kurias medžiagas, parodančias būdingas kitų medžiagų spalvas, pavyzdžiui, jodas nudažo chloroformą violetine spalva, atseit, chloroformas yra palaido jodo indikatorius ir t. t.

4. RŪGŠTINGUMO IR ŠARMINGUMO SUMAŽINIMAS

Labai dažnai reikalinga paruošti arba silpnai parūgštintas, arba silpnai pašarmintas tirpalas. Pirmuoju atveju vartoja silpną rūgštį, pavyzdžiui acto rūgštį, o antruoju atveju — silpnus šarmus, pavyzdžiui amonio hidroksidą. Tačiau, pavartojus vieną acto rūgštį, gaunama kai kuriems reikalams vis dėlto per didelė vandenilio ionų koncentracija. Lygiai taip pat pavartojus vieną amonio hidroksidą, gaunama per didelė hidroksilo ionų koncentracija. 6 lentelė rodo, kad ir praskiesti acto rūgšties tirpalai yra gana rūgštūs, o amonio hidroksido tirpalai — gana šarmingi.

6 lent. **Acto rūgšties ir amoniako tirpalų pH**

Tirpalo normalingumas	CH_3COOH tirpalo		NH_4OH tirpalo	
	$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pH
1	$10^{-2,37}$	2,37	$10^{-2,36}$	11,64
0,1	$10^{-2,86}$	2,86	$10^{-2,84}$	11,16
0,01	$10^{-3,35}$	3,35	$10^{-3,36}$	10,64
0,001	$10^{-3,84}$	3,84	$10^{-3,84}$	10,16

Acto rūgštis yra silpnas elektrolitas, nes reakcija

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

lengvai vyksta kairėn. Tatai reiškia, kad acetato ir vandenilio ionų prigimtis yra tokia, kad jų bent kiek didesni kiekiai negali koegzistuoti vieni greta kitų. Didesni tų ionų kiekiai asocijuojasi į nedisocijuotas acto rūgšties molekules.

Taigi, įvesdami acetato ionų — CH_3COO^- į acto rūgšties tirpalą, priverčiame juos jungtis su vandenilio ionais. Tuo

būdu sumažiname vandenilio ionų koncentraciją ir tirpalo rūgštumą. Tam reikalui vartoja natrio arba kalio acetatus, kurie, būdami stiprūs elektrolitai, beveik visiškai suskyla į ionus ir duoda daug acetato ionų.

Amonio hidroksido disociacijos reakcija

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

silpnai tevyksta dešinėn. Pridėjus amonio hidroksido tirpalan amonio ionų (amonio nitrato arba chlorido), dar sumažinsim hidroksilo ionų koncentraciją.

Iš to, kas pasakyta, seka, kad silpnos rūgšties tirpalan dėdami bendrų ionų (tos rūgšties druskų), sumažiname tirpalo rūgštumą, o silpno šarmo tirpalan dėdami to šarmo druskų, sumažiname tirpalo šarmingumą.

Stiprių šarmų ir silpnų rūgščių druskos yra stiprūs elektrolitai, tat Na_2CO_3, $NaCH_3COO$, NaCN, Na_2S, lygiai kaip ir NH_4Cl ir NH_4NO_3, įvesti į vandeninius tirpalus, duoda žymias CO_3^{--}, CH_3COO^-, CN^-, S^{--} ir NH_4^- koncentracijas.

Pastabos. Šarminių metalų acetatai gali sumažinti rūgštingumą ne tik acto, bet ir stiprios rūgšties tirpale, nes bet kurios kilmės vandenilio ionai jungiasi su acetato ionais į nedisocijuotas acto rūgšties molekules.

Lygiai taip pat amonio druskos gali sumažinti šarmingumą ne tik amonio hidroksido, bet ir stiprių šarmų tirpale.

Elektrolitų mišiniai. Analizinėje chemijoje gaminami silpnarūgščiai tirpalai iš acto rūgšties ir natrio acetato mišinio. Panagrinėsime tirpalo rūgštingumo priklausomybę nuo tų medžiagų koncentracijos.

Paimsime natrio acetato ir acto rūgšties tokį tirpalą, kad kiekvieno junginio atžvilgiu būtų jisai 0,1-N. Acto rūgščiai galioja lygtis:

$$\frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}86 \cdot 10^{-5},$$

6 lent. rodo, kad 0,1-N acto rūgšties tirpale $[H^+] = 10^{-2{,}86}$. Pažymėję mūsų tirpalo (mišinio) vandenilio ionų koncentraciją x, o natrio acetato disociacijos laipsnį 0,85 (iš 2 lent.), lygtį galėsime taip parašyti:

$$\frac{x\,(x-0{,}085)}{0{,}1-x} = 1{,}86 \cdot 10^{-5},$$

Iš čia apskaičiuojame, kad mūsų tirpalo vandenilio ionų koncentracija (x) yra apytikriai 0,00002. Grynos 0,1-N acto rūgšties tirpale vandenilio ionų koncentracija yra lygi 0,00137. Tuo būdu pridėtas natrio acetatas sumažino tirpalo rūgštingumą 0,00137 : 0,00002 = 68 kartus. Visai tokiu pat būdu apskaičiuojama, kad natrio acetato ir acto rūgšties 0,01-N tirpalo vandenilio ionų koncentracija yra apytikriai 0,00002. Aplamai, maišant natrio acetato ir acto rūgšties tirpalus tokiais kiekiais, kad abiejų medžiagų koncentracijos būtų lygios, visuomet gaunama apytikriai tokio pat rūgštingumo tirpalas, būtent $-[H^+] = 0{,}00002$. Tačiau maišant vienodų koncentracijų natrio acetato ir acto rūgšties tirpalus įvairiais tūrio santykiais, tirpalo rūgštingumas pasikeičia. Tatai matyti 7 lentelėje.

7 lent. **Acto rūgšties ir acetato tirpalų pH**

$CH_3COOH : CH_3COONa$ tūrio santykiai	Apytikrė vandenilio ionų koncentracija	pH
1 : 16	$10^{-5,9}$	5,9
1 : 4	$10^{-5,3}$	5,3
1 : 1	$10^{-4,7}$	4,7
4 : 1	$10^{-4,1}$	4,1
16 : 1	$10^{-3,5}$	3,5

Kai reikia pagaminti silpnai šarmingą tirpalą, vartoja amoniako ir amonio chlorido mišinį. Tokio tirpalo hidroksilo ionų koncentracija apskaičiuojama ką tik aprašytu būdu, iš šios lygties:

$$\frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{,}87 \cdot 10^{-5}.$$

Pasirodo, kad esant tokiame tirpale amonio chlorido ir amoniako vienodoms koncentracijoms, hidroksilo ionų koncentracija esti apytikriai 0,00002. Tačiau čia kaip ir rūgščių atveju, maišant tirpalus vienodų koncentracijų, bet įvairiais tūrio santykiais, šarmingumas pasikeičia. Tatai parodo 8 lentelė.

8 lent. **Amoniako ir amonio druskų tirpalų pH**

$NH_4OH : NH_4Cl$ tūrio santykiai	Apytikrė hidroksilo ionų koncentracija	pH
1 : 16	$10^{-5,9}$	8,1
1 : 4	$10^{-5,3}$	8,7
1 : 1	$10^{-4,1}$	9,9
4 : 1	$10^{-4,1}$	9,9
16 : 1	$10^{-3,5}$	10,5

5. HIDROLIZĖ

Gryname vandenyje visuomet yra vandenilio ir hidroksilo ionų. Tie ionai gali veikti vandenyje ištirpusias druskas, ypač kai tos druskos yra silpnų rūgščių ar silpnų šarmų. Toks vandens veikimas vadinamas hidrolize. Hidrolizės reiškinį paaiškinsime kalio cianido ir geležies trichlorido pavyzdžiais.

Kalio cianidas yra stiprus elektrolitas — gerai skaidosi į ionus. Cianido ionai, kaip labai silpnos rūgšties anionai, negali tirpale koegzistuoti su bent kiek žymesniais vandenilio ionų kiekiais — įvyksta asociacija:

$$H^+ + CN^- = HCN.$$

Tuo būdu tarp vandens molekulių, vandenilio, hidroksilo ir kitų ionų nusistoja pusiausvyra tąja prasme, kad dalis vandenilio ionų esti asocijavusi su cianido ionais:

$$\begin{matrix} KCN \rightarrow K^+ + \\ H_2O \rightleftarrows OH^- + \end{matrix} \begin{bmatrix} CN^- \\ H^+ \end{bmatrix} \rightarrow HCN.$$

Reakcijos išdava yra vandenilio ionų pranykimas arba hidroksilo ionų pertekliaus pasidarymas. Vadinasi, tirpalas čia tampa šarmingas.

Geležies trichloridas yra geras elektrolitas, jis neblogai skaidosi į ionus. Kadangi trivalentė geležis yra mažo šarmingumo, tai geležies ionai negali koegzistuoti su bent kiek žymesniais hidroksilo ionų kiekiais — įvyksta asociacija:

$$Fe^{+++} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3.$$

Hidrolizės reakcijos schema čia yra tokia:

$$\begin{matrix} FeCl_3 \rightarrow 3Cl^- + \\ 3H_2O \rightleftarrows 3H^+ \end{matrix} \begin{bmatrix} Fe^{+++} \\ 3OH^- \end{bmatrix} \rightarrow Fe(OH)_3.$$

Reakcijos dėka pranyksta hidroksilo ionai ir pasidaro perteklius vandenilio ionų. Tirpalas daros rūgštus.

Pastabos. Geležies hidroksidas yra vandenyje netirpus, jisai pasilieka tirpale kaip tamsiai raudonas koloidas.

Hidrolizės laipsnis esti juo didesnis, juo silpnesnės rūgšties ar silpnesnio šarmo druska.

Hidrolizės laipsnis didėja su temperatūra, nes aukštesnėje temperatūroje vanduo daugiau disocijuotas.

Amonio chlorido hidrolizė. Amonio chloridas yra stiprios rūgšties ir silpno šarmo druska. Tokios druskos vandens tirpale gerai susiskaido į ionus:

$$NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^- \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nedidelė vandens molekulių dalis taip pat yra susiskaidžiusios į ionus:

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

(1) reakcijos amonio ionai jungsis su (2) reakcijos hidroksilo ionais ir gamins mažai disocijuotą amonio hidroksidą:

$$NH_4^+ + OH^- = NH_4OH. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Aplamai, vandens veikimą į amonio chloridą galima taip išreikšti:

$$(NH_4^+ + Cl^-) + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + (H^+ + Cl^-) \text{ arba}$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Tuo būdu tirpale atsiranda vandenilio ionų perteklius ir tirpalo reakcija daros rūgšti.

Apskaičiuosime 1-N amonio chlorido tirpalo pH.

Kambario temperatūroje turime:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$\frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{,}87 \cdot 10^{-5}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Iš (5) ir (6) lygčių gauname:

$$\frac{[H^+] \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^+]} = \frac{10^{-14}}{1{,}87 \cdot 10^{-5}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Iš (4) lygties seka, kad $[NH_4OH] = [H^+]$, tad iš (7) lygties turime:

$$\frac{[H^+]^2}{[NH_4^+]} = \frac{10^{-14}}{1{,}87 \cdot 10^{-5}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Iš (8) lygties seka, kad vandens tirpale turi nusistoti tam tikras santykis tarp vandenilio ionų ir amonio ionų koncentracijų, kitaip tariant, turi nusistoti pusiausvyra tarp amonio ionų, atskylančių iš amonio chlorido ir vandenilio ionų, atskylančių iš vandens.

Leidę, kad 1-N amonio chloride amonio ionų koncentracija yra lygi 1 (apytikriai), tuomet iš (8) lygties gauname:

$$[H^+] = 10^{-4,64} \text{ arba } pH = 4,6 \text{ (apytikriai).}$$

Pastaba. Visai tokiu pat būdu apskaičiuojama, kad 1-N natrio acetato -$NaCH_3COO$ tirpalo $pH = 9,4$ (apytikriai).

6. TIRPUMO SANDAUGA

Nusodinimo metodas yra labai dažnai vartojamas analizinės chemijos praktikoje, ypač tuomet, kai norima tam tikros ionų rūšys arba nereikalingos medžiagos išskirti iš tiriamojo tirpalo. Tat svarbu turėti nurodymų, kaip pakelti nusodinimo reakcijos jautrumą ir kaip pilnai atskirti vienas medžiagas nuo kitų. Tokių nurodymų duoda vadinamasis tirpumo sandaugos dėsnis. Jisai nusako pusiausvyros sąlygas sistemoje tirpalas — nuosėdos. Patsai dėsnis nusakomas taip: ištirpusių nuosėdų ionų koncentracijų sandauga yra pastovus dydis pastovioje temperatūroje.

Dėsnis išvedamas manant, kad ir labai praskiestuose tirpaluose elektrolitinės disociacijos procesas neina iki galo ir kad nedisocijuotų molekulių koncentracija sočiame tirpale yra pastovi. Taikydami tuomet veikiančiųjų masių dėsnį, sakysime, reakcijai:

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-,$$

gauname:

$$\frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]} = K_1.$$

Mūsų prileidimu, [AgCl] dydis yra pastovus:

$$[AgCl] = K_2.$$

Sujungdami abi lygtis gauname:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_1 \cdot K_2 = P.$$

Tirpumo sandaugos apskaičiuojamos iš eksperimentiškai nustatytų tirpumų. Yra, pavyzdžiui, nustatyta, kad litre vandens 20° temper. ištirpsta 0,00151 g sidabro chlorido. Iš

to seka, kad sotaus sidabro chlorido tirpalo koncentracija išreikšta grammolekulėmis yra

$$0{,}00151 : 143{,}34 = 1{,}05.10^{-5}.$$

143,34 yra molekulinis AgCl svoris.

Iš vienos sidabro chlorido molekulės pasidaro po vieną sidabro ir chloro joną. Dėl tos priežasties sočiame sidabro chlorido tirpale ir sidabro ir chloro gramionų bus po $1{,}05.10^{-5}$. Todėl vietoje lygties

$$[Ag^+] . [Cl^-] = P,$$

rašome:

$$(1{,}05.10^{-5}) . (1{,}05.10^{-5}) = P = 1{,}1.10^{-10}.$$

Kai kurių junginių tirpumo sandaugos — P duotos 9 lentelėje.

Tirpumo sandaugos apibūdina druskų tirpumą tiek gryname vandenyje, tiek kitų elektrolitų labai praskiestame tirpale. Įvedus tirpalan daug kitų elektrolitų, neturinčių bendrų ionų, P neišsilaiko pastovus, bet dažnai eina didyn. P taip pat neišsilaiko pastovus, kai į tirpalą įvedama elektrolitų, turinčių bendrų ionų.

9 lent. **Tirpumo sandaugos**

Junginys	P	Junginys	P	Junginys	P
HgS	4.10^{-53}	AgBr	4.10^{-13}	CaC_2O_4	2.10^{-9}
Ag_2S	$1{,}6.10^{-49}$	AgCNS	1.10^{-12}	$BaCO_3$	7.10^{-9}
CuS	$8{,}5.10^{-45}$	Ag_2CrO_4	2.10^{-12}	PbF_2	7.10^{-9}
PbS	1.10^{-29}	AgCN	2.10^{-12}	$PbSO_4$	1.10^{-8}
CoS	3.10^{-26}	$Mg(OH)_2$	$1{,}2.10^{-11}$	$CaCO_3$	$1{,}2.10^{-8}$
HgCl	6.10^{-19}	CaF_2	$3{,}5.10^{-11}$	AgOH	2.10^{-8}
FeS	1.10^{-18}	$BaSO_4$	1.10^{-10}	SrC_2O_4	5.10^{-8}
AgJ	1.10^{-16}	AgCl	$1{,}1.10^{-10}$	BaC_2O_4	$1{,}7.10^{-7}$
$PbCrO_4$	$1{,}8.10^{-14}$	$BaCrO_4$	2.10^{-10}	$SrSO_4$	$2{,}8.10^{-7}$
$MgNH_4PO_4$	$2{,}5.10^{-13}$	$SrCO_3$	$1{,}6.10^{-9}$	$CaSO_4$	$6{,}1.10^{-5}$
$Al(OH)_3$	4.10^{-13}	CuBr	$5{,}3.10^{-9}$	$AgBrO_3$	$3{,}9.10^{-5}$
$Cd(OH)_2$	$2{,}4.10^{-13}$	Hg_2CrO_4	2.10^{-9}	$Ca(OH)_2$	$3{,}1.10^{-5}$
$PbCO_3$	$1{,}5.10^{-13}$	MgF_2	$7{,}1.10^{-9}$	$PbCl_2$	$2{,}4.10^{-4}$
$Pb(OH)_2$	$6{,}8.10^{-13}$	PbJ_2	$7{,}5.10^{-9}$	$KClO_4$	$1{,}07.10^{-2}$

Tirpumo sandaugos dėsnio pritaikymas. Kai sidabro nitrato tirpalas suleidžiamas su ekvivalenčiu kurio nors chlorido tirpalo kiekiu, tai išsiskiria sidabro chlorido nuosėdos, o skystimas lieka sočiu sidabro chlorido tirpalu. Tarp nuosėdų ir tirpalo nusistato pusiausvyra. Jei dabar pridėsime tirpalan dar chloridų, tad chloro ionų koncentracija tirpale padidės ir pusiausvyra tarp tirpalo ir nuosėdų bus suardyta. Pusiausvyrai atstatyti dalis chloro ir sidabro ionų turės pereiti iš tirpalo į nuosėdas. O kiek galės po to pasilikti tirpale sidabro ir chloro ionų, nurodo mums tirpumo sandaugos dėsnis.

Ir iš tikrųjų, dėsnis sako, kad sidabro ir chloro ionų tirpale gali likti tiek, kad būtų išlaikyta sąlyga:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}1.10^{-10}.$$

Leiskime tat, kad į sotų sidabro chlorido tirpalą, kuriame sidabro ir chloro ionų yra lygiomis koncentracijomis, pridėta tiek amonio chlorido, kad tirpalas liktų jo atžvilgiu 0,001-normalinis. Tokiu atveju gauname tokią lygtį:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = x.0{,}001 = 1{,}1.10^{-10}.$$

Čia x yra sidabro ionų, o 0,001 chloro ionų apytikrė koncentracija. Iš paskutinės lygties seka, kad sidabro ionų koncentracija tirpale bus:

$$x = [Ag^+] = \frac{1{,}1.10^{-10}}{0{,}001} = 1{,}1.10^{-7}.$$

Atseit, sidabro ionų koncentracija tirpale, pridėjus amonio chlorido, turėjo sumažėti beveik 91 kartą.

Atrodytų, kad pavartojus dar didesnį chlorido perteklių, galima dar pilniau nusodinti sidabrą. Tačiau tenka pasakyti, kad didesni chlorido kiekiai sidabro chlorido tirpumą ne tik nesumažina, bet padidina. Tatai prasideda jau nuo koncentracijos didesnės už 0,0025-N. Šio reiškinio priežastis čia ta, kad tirpumo sandauga, esant didesnėms pridedamojo elektrolito koncentracijoms, nepasilieka pastovi, bet auga. Be to, pridėto elektrolito didesnės koncentracijos sudaro sąlygas kompleksiniams ionams gamintis, o tuomet ir tirpumas gali kilti labai smarkiai.

Iš to, kas pasakyta, seka labai svarbi taisyklė, būtent: norint išskirti nuosėdomis tam tikros rūšies ionus, kiek galima, tobuliau, reikalinga pavartoti reagento perteklius; tačiau kalbamasis perteklius turi būti labai mažas.

Pašalinių elektrolitų įtaka. Kai iš tirpalo išsiskiria bario sulfato nuosėdos, įvyksta pusiausvyra:

$$\underset{\text{nuosėdos}}{BaSO_4} \rightleftarrows \underset{\text{ištirpęs}}{BaSO_4} \rightleftarrows Ba^{++} + SO_4^{--}.$$

Pridėjus į tokį tirpalą amonio chlorido, jis ištirpsta ir įvyksta antra pusiausvyra:

$$\underset{\text{ištirpęs}}{NH_4Cl} \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-.$$

Bario ir chloro, taip pat sulfato ir amonio ionų, tam tikri kiekiai susijungs į nedisocijuotas molekules ir įvyks dar dvi pusiausvyros:

$$Ba^{++} + 2Cl^- \rightleftarrows \underset{\text{ištirpęs}}{BaCl_2};$$

$$2NH_4^+ + SO_4^{--} \rightleftarrows \underset{\text{ištirpęs}}{(NH_4)_2SO_4}.$$

Pastarosios dvi reakcijos sumažina bario ir sulfato ionų koncentracijas. Dėl to tirpale esančios $BaSO_4$ molekulės disocijuos į ionus. Tirpalas taps nebeprisotintas bario sulfato atžvilgiu, ir dalis bario sulfato nuosėdų ištirps. Iš to, kas pasakyta, aiškėja, kad nuosėdų tirpumas padidėja, pridėjus elektrolito, neturinčio bendro iono.

7. KOMPLEKSŲ PASIDARYMAS

Kai kuriose molekulėse esti ypatingai komplikuotų atomų susigrupavimų, kurie, kaip ir paprastieji radikalai, daugelyje reakcijų dalyvauja neskildami. Tokie susigrupavimai rodo kitokias reakcijas, negu juos sudarančios grupės. Tie susigrupavimai turi kompleksų pavadinimą, pvz. $[AuCl_4]^-$,

$[Fe(CN)_6]^{---}$, $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ ir kiti. Paprastai, kompleksų patvarumas esti mažesnis, negu paprastųjų grupių, iš kurių jie susidaro. Kompleksai esti stiprūs ir silpni. Stiprūs kompleksai tirpaluose nesuskyla į juos sudarančias grupes ir nerodo tų grupių reakcijų, pvz. $[Fe(CN)_6]^{---}$, būdamas tirpale, nerodo nei Fe^{+++}, nei CN^- reakcijų. Silpni kompleksai tirpale iš dalies suskyla į juos sudarančius ionus ir rodo kompleksus sudarančių grupių reakcijas, pvz. $[Al(SO_4)_2]^-$ tirpale rodo Al^{+++} ir SO_4^{--} reakcijas, nes tasai kompleksas, būdamas tirpale, esti pusiausvyroje su sulfato ir aliuminio ionais:

$$[Al(SO_4)_2]^- \rightleftarrows Al^{+++} + 2SO_4^{--}.$$

Toji pusiausvyra esti smarkiai pasistūmusi dešinėn, todėl tirpale aliuminio sulfato kompleksų esti mažai, o aliuminio ir sulfato ionų — daug.

Kiekvienas kompleksas turi vadinamąjį c e n t r i n į atomą, aplink kurį esti koordinaciškai prijungtos grupės arba molekulės. Prijungtų grupių, atskirų atomų ir molekulių skaičius vadinamas centrinio atomo koordinacijos skaičiumi. Atomų koordinacijos skaičiai esti įvairūs (nuo 2 iki 8).

Kompleksų pasidarymą, lygiai kaip ir pačius kompleksinius junginius, plačiai naudoja kokybinė analizė. Mat, daugelis netirpių junginių ištirpsta, virsdami kompleksiniais junginiais, pvz. netirpus AgCl ištirpsta amoniake, nes pasidaro kompleksinis d i a m o n i a k o s i d a b r o c h l o r i d a s:

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl.$$

Kita vertus, daugelis paprastų ionų nebeišsiskiria į nuosėdas veikiami paprastais reagentais, esant tirpale medžiagų, sudarančių su tais ionais kompleksus, pvz., pridėjus vynuogių rūgšties į aliuminio druskos tirpalą, aliuminis nebenusėda nuo amonio hidroksido — $Al(OH)_3$ pavidalu, nes pasidaro kompleksiniai aliuminio — vynuogių rūgšties ionai ir pranyksta paprastieji aliuminio ionai — Al^{+++}.

Kompleksai priklausomai jų stiprumo koegzistuoja tirpale su didesniu ar mažesniu savo sudedamųjų dalių kiekiu (koncentracija). Pusiausvyrose:

$$[Cu(NH_3)_4]^{++} \rightleftarrows Cu^{++} + 4NH_3;$$
$$[Fe(CN)_6]^{++++} \rightleftarrows Fe^{++} + 6CN^-,$$

esti, palyginti, daug vario ionų ir mažai geležies ionų. Todėl sieros vandenilis išskiria iš vario tetramoniako tirpalų vario sulfido nuosėdas, bet neišskiria geležies sulfido iš geležies (II) heksacianido tirpalo. Dėl tos pat priežasties sieros vandenilis neišskiria sidabro sulfido iš $[Ag(CN)_2]^-$ tirpalo.

8. OKSIDACIJA — REDUKCIJA

Kai vykstant reakcijai kinta atomo ar grupės valentingumas, tai tokia reakcija vadinama oksidacijos — redukcijos reakcija. Aplamai, oksidacija vadiname elektrocheminio valentingumo didėjimą, o redukcija — mažėjimą. Vienoje ir toje pačioje sistemoje vykstant oksidacijai, visuomet vyksta ir redukcija, ir atvirkščiai — nėra redukcijos be oksidacijos. Oksidacijos ir redukcijos reakcijomis taip pat dažnai naudojamasi kokybinėje analizėje. Pavyzdžiui, nikelio sulfidas labai sunkiai tirpsta rūgštyse, bet, veikiant oksidintojais, jis lengvai druskos rūgštyje ištirpsta:

$$3NiS + 6HCl + 2HNO_3 = 3S + 2NO + 3NiCl_2 + 4H_2O.$$

Azoto rūgštis veikia čia kaip oksidintojas, ji oksiduoja sierą (nuo — 2 iki 0 valentingumo), o pati redukuojasi iki NO (azotas redukuojasi iš + 5 iki + 2).

Švino dioksidas taip pat labai sunkiai tirpsta rūgštyse, bet jei yra reduktorių, jisai lengvai ištirpsta jau net prask. azoto rūgštyje:

$$PbO_2 + 2HNO_3 + NaNO_2 = Pb(NO_3)_2 + NaNO_3 + H_2O.$$

Toje reakcijoje natrio nitritas redukuoja 4-valentį švinį iki 2-valenčio, o patsai oksiduojasi iki nitrato (azotas + 3 iki + 5). Redukuotas švinas sklandžiai reaguoja su azoto rūgštimi ir ištirpsta.

Be to, daugelis oksidacijos ir redukcijos spalvinių reakcijų naudojama įvairiems ionams identifikuoti.

Oksidatoriais vadinamos medžiagos, kurių elementų valentingumas lengvai gali sumažėti ir tuo būdu gali padidinti kitų medžiagų atomų valentingumą. Svarbiausieji oksidatoriai yra šie:

Azoto rūgštis — HNO_3. 5-valentis azotas priklausomai reaguojančių medžiagų ir reakcijos atlikimo būdo gali virsti:

	4-valenčių,	pvz.	NO_2;
	3- „	„	N_2O_3;
	2- „	„	NO;
	1- „	„	N_2O;
	0- „	„	N_2;
minus	3- „	„	NH_3.

Palaidi halogenai — Cl_2, Br ir J. Gali virsti minus 1-valenčiais halogenidais, pvz. HCl, NaCl ir t. t.

Vandenilio peroksidas — H_2O_2. Atpalaiduoja deguonį ir virsta H_2O.

Kalio chloratas — $KClO_3$. 5-valentis chloras gali redukuotis iki minus 1-valenčio, pvz., gali virsti KCl.

Reduktoriais vadinamos medžiagos, kurių elementų valentingumas lengvai gali padidėti ir tuo pačiu gali sumažinti kitų medžiagų elementų valentingumą. Svarbiausi reduktoriai yra šie:

Alavo dichloridas — $SnCl_2$. 2-valentis alavas virsta 4-valenčiu.

Sieros vandenilis — H_2S. Minus 2-valentė siera gali oksiduotis iki palaidos sieros (0-valentės), rečiau iki 4-valentės (SO_2) ir 6-valentės (SO_3).

Sieros dioksidas — SO_2. 4-valentė siera oksiduojasi iki 6-valentės (SO_3 arba H_2SO_4).

Pastaba. Kadangi oksidatorių ir reduktorių veikimas priklauso nuo reaguojančių medžiagų prigimties ir nuo reakcijos atlikimo būdo, atseit nuo aplinkos, tai tam tikrose sąlygose

oksidatoriai gali būti reduktoriais, o reduktoriai — oksidatoriais. Vandenilio peroksidas reaguoja su permangano rūgštimi tokiu būdu:

$$5H_2O_2 + 2HMnO_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2.$$

Šioje reakcijoje vandenilio peroksidas veikia kaip reduktorius, nes atpalaiduoja deguonį ir 7-valentį manganą redukuoja iki 2-valenčio. Sieros dioksidas reaguoja su sieros vandeniliu šiuo būdu:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O.$$

Sieros dioksidas oksiduoja sieros vandenilį iki palaidos sieros, ir pats taip pat atpalaiduoja palaidą sierą.

9. NUOSĖDŲ TIRPIMAS

Nuosėdų tirpumas auga, pridėjus elektrolitų, neturinčių bendrų ionų su nuosėdomis. Nuosėdų ištirpimo dar greičiau pasiekiama, pavartojus reakcijas, kurios pašalina nuosėdų ionus iš tirpalo. Tatai įvyksta:

(1) pridedant reagento, kurio poveikiu pasidaro mažai disocijuojantis junginys;

(2) pridedant reagento, kurio poveikiu pasidaro kompleksinių ionų;

(3) pridedant reagento, kurio poveikiu įvyksta oksidacijos ar redukcijos reakcijos;

(4) pridedant stiprios rūgšties ar stiprių šarmų prie amfoterinės medžiagos.

Pavyzdys. Kalcio oksalato nuosėdos gerai tirpsta druskos, bet netirpsta acto rūgštyje.

Kalcio oksalatas, kaip žinoma, mažai tetirpsta vandenyje, būtent: vandens litre ištirpsta jo tik 5,5 mg; tai atitinka tirpumo sandaugą — $P_{CaC_2O_4} = 1{,}8.10^{-9}$. Iš to seka, kad sočiame kalcio oksalato tirpale gali būti tik $\sqrt{1{,}8.10^{-9}} = 4{,}3.10^{-5}$ oksalato ir tiek pat gramionų kalcio.

Apipylę dabar kalcio oksalato nuosėdas 1-N druskos rūgštimi, gauname, kad oksalato ionai koncentracijos $4{,}3.10^{-5}$

turėtų koegzistuoti su vandenilio ionais koncentracijos 1 (iš 1-N druskos rūgšties). Tatai prieštarautų lygčiai (žr. 1 psk. 3 lent.):

$$\frac{[H\,C_2O_4^-]\,.\,[H^+]}{[H_2C_2O_4]} = 3{,}8.10^{-2}.$$

Ir lygčiai:

$$\frac{[C_2O_4^{--}]\,.\,[H^+]}{[HC_2O_4^-]} = 4{,}9.10^{-5}.$$

Arba bendrajai lygčiai:

$$\frac{[H^+]^2\,.\,[C_2O_4^{--}]}{[H_2C_2O_4]} = 1{,}6.10^{-6}.$$

Dėl tos priežasties oksalato ionų dalis privalo asocijuotis su vandenilio ionais į nedisocijuotas oksalo rūgšties molekules. Tirpale lieka mažai oksalato ionų ir nebeišsilaiko tirpumo sandaugos pastovumas:

$$[Ca^{++}]\,.\,[C_2O_4^{--}] = 1{,}8.10^{-9}.$$

Šiai sandaugai atstatyti kalcio oksalato nuosėdų dalis turi pereiti tirpalan. Tuomet vėl padidėja oksalato ionų koncentracija tirpale ir jie vėl asocijuojasi su vandenilio ionais. Nuo to sumažėja oksalato ionų koncentracija ir vėl tirpsta kalcio oksalatas. Esant pakankamai vandenilio ionų koncentracijai, galų gale ištirps visos kalcio oksalato nuosėdos.

Jei apipiltume kalcio oksalato nuosėdas 1-N acto rūgštimi, nuosėdos neištirps, nes 1-N acto rūgštis mažai tesiskaido į ionus ir iš jos atsiradusių vandenilio ionų koncentracija esti per maža, kad jie galėtų asocijuotis su oksalato ionais. Vadinasi, oksalato ionai čia nepašalina iš tirpalo, tirpumo sandaugos pastovumas išsilaiko ir nuosėdos negali tirpti.

Magnio hidroksido tirpimas amonio druskų tirpaluose. Silpnieji šarmai mažai tesiskaido į ionus. Dėl tos priežasties, pavyzdžiui, amonio ionai su hidroksilo ionais gali koegzistuoti tik mažomis koncentracijomis. Todėl, į amonio hidroksido

tirpalą įvedus amonio druskų, iš kurių atsiranda daug amonio ionų, priverčiame hidroksilo ionus asocijuotis su amonio ionais ir išnykti.

Toksai procesas įvyksta, kai amonio chloridu paveikiame magnio hidroksidą — $Mg(OH)_2$. Iš amonio chlorido atsiradę amonio ionai susitinka su magnio hidroksido hidroksilo ionais. Jie negali koegzistuoti ir asocijuojasi į amonio hidroksido — NH_4OH molekules. Dėl tos priežasties sumažėja hidroksilo ionų koncentracija ir nebeišsilaiko tirpumo sandaugos pastovumas:

$$[Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2 = 1{,}2.10^{-11}.$$

Sandaugos pastovumui išlaikyti turės ištirpti tam tikras magnio hidroksido nuosėdų kiekis. Žodžiu, magnio hidroksido tirpimas amonio chlorido tirpale vyksta visai panašiai, kaip kalcio oksalato tirpimas druskos rūgštyje, tik čia pasidaro nedisocijuotų silpnų šarmų — NH_4OH, o tenai silpnos rūgšties — $H_2C_2O_4$ molekulių.

Pastaba. Tirpstant magnio hidroksidui amonio chloride, pasireiškia dar ir kitas procesas, būtent: čia pasidaręs amonio hidroksidas skyla į amoniaką ir vandenį:

$$NH_4OH \rightarrow NH_3 + H_2O.$$

Amoniakas sudaro su magnio ionais kompleksinių ionų:

$$Mg^{++} + xNH_3 \rightarrow [Mg(NH_3)x]^{++}.$$

Tokiu būdu amoniakas surišamas ir hidroksilo ionų prijungimo reakcija dar palengvėja:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_4OH \rightarrow NH_3 + H_2O.$$

Vario hidroksido tirpimas amoniake. Suleidžiant amonio hidroksido ir vario druskų tirpalus, pasidaro vario hidroksido nuosėdų:

$$Cu^{++} + 2OH^- = Cu(OH)_2.$$

Pilant amonio hidroksido tirpalo daugiau, nuosėdos tuojau ištirpsta ir pasidaro mėlynos spalvos tirpalas. Suprantama, kad taikydami čia tirpumo sandaugos dėsnį:

$$[Cu^{++}] \cdot [OH^-]^2 = K,$$

turėtume gauti kaip tik atvirkščią rezultatą, nes nuo hidroksilo ionų pertekliaus turėtų sumažėti vario ionų koncentracija, o čia ji padidėja. Mat, pasidaro kompleksiniai ionai, o paprastieji vario ionai pranyksta. Tatai galima suprasti iš to, kad tirpalas neberodo kai kurių vario ionams būdingų reakcijų, pavyzdžiui, su praskiestais šarmais nebepasidaro vario hidroksido nuosėdų. Vario ionų savumai čia yra paslėpti, nes vario ionas yra sudaręs su amoniako ionais naują atskirą dalelę — vario tetramoniako joną — $[Cu(NH_3)_4]^{++}$. Visą tai galima išreikšti tokia schema:

$$\begin{array}{c} Cu(OH)_2 \rightleftarrows Cu^{++} + 2OH^- \\ + \\ 4NH_3 \\ \Updownarrow \\ [Cu(NH_3)_4]^{++}. \end{array}$$

Taigi vario hidroksido tirpimas amoniake yra kompleksinių ionų pasidarymo padarinys. Mat, sumažėjus vario ionų koncentracijai, nebeišsilaiko vario ir hidroksilo ionų sandaugos pastovumas. Sandaugos pastovumui atstatyti turi tirpti vario hidroksido nuosėdos.

Pastaba. Visai tokiu pat būdu aiškinamas sunkiųjų metalų cianidų tirpimas šarminių metalų cianidų tirpaluose ir t. t.

Vario sulfido tirpimas azoto rūgštyje. Vario sulfido nuosėdos netirpsta ne tik vandenyje, bet ir vidutiniškai praskiestose druskos ir sieros rūgštyse. Vario sulfido tirpimas praskiestoje azoto rūgštyje remiasi oksidinančiu tos rūgšties veikimu:

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu^{++} + 3SO_4^{--} + 8NO + 4H_2O.$$

Vario ionai pereina tirpalan tik dėl to, kad sieros ionai suoksidinami iki sulfato ionų. Vario ir sulfato ionai gali koegzistuoti tirpale, nes vario sulfatas yra stiprus elektrolitas.

Cinko tirpimas vario sulfate. Palaidas cinkas tirpsta vario sulfato tirpale, nes išstumia vario ionus:

$$Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu.$$

Cinkas išstumia varį dėl to, kad jo palinkimas virsti ionu yra didesnis negu vario, t. y. cinko normalinis potencialas yra daugiau neigiamas (— 0,76 voltų), negu vario (+ 0,34 voltų).

Alavo hidroksido tirpimas šarmuose ir rūgštyse. Kai kurių metalų hidroksidai gali skaidytis į ionus kaip šarmai arba kaip rūgštys; jie vadinami amfoteriniais hidroksidais. Tokie junginiai gali ištirpti ir šarmuose, ir rūgštyse. Alavo hidroksido skaidymąsi į ionus galima taip pavaizduoti:

$$H^+ + HSnO_2^- \rightleftarrows Sn(OH)_2 \rightleftarrows Sn^{++} + 2OH^-.$$

Suleisdami alavo hidroksido nuosėdas su rūgštimi, įvedam daug vandenilio ionų. Nesunku suprasti, kad, kai yra daug vandenilio ionų, jie jungsis su hidroksilo ionais į vandens molekules. Hidroksilo ionams išnykus susiardo parašytoji pusiausvyra. Pusiausvyrai atstatyti turi tirpti alavo hidroksidas ir disocijuoti kaip šarmas.

Kita vertus, suleisdami alavo hidroksido nuosėdas su šarmais įvedame daug hidroksilo ionų, kurie jungsis su pusiausvyros reakcijoje pažymėtais vandenilio ionais ir pranyks. Susiardžiusiai pusiausvyrai atstatyti turi tirpti alavo hidroksidas ir disocijuoti kaip rūgštis.

Pastaba. Kai kada amfoterinių hidroksidų tirpimą šarmuose galima aiškinti kompleksų pasidarymu, pvz.:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [AlO(OH)_2]^- + H_2O, \text{ arba}$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O.$$

Be to, metalų hidroksidai tirpsta šarmuose iš dalies ir dėl koloidinių tirpalų susidarymo.

10. METALŲ SULFIDŲ PASIDARYMAS

Sieros vandenilis ir, aplamai, sieros ionai yra labai svarbus reagentas kokybinėje analizėje. Sieros ionai, priklausomai nuo tirpalo pH, su vienų metalų ionais duoda netirpius sulfidus, o su kitų — neduoda. Tatai įgalina nusodinti ir atskirti vienus metalus nuo kitų.

Veikiant praskiestus Hg, Cu, Pb, Mn ir Zn druskų tirpalus sieros vandeniliu, pasidaro HgS, CuS, PbS, MnS ir ZnS nuosėdų. Parūgštinus tokius tirpalus druskos rūgštimi, pasidaro tik Hg, Cu ir Pb sulfidai, Mn ir Zn sulfidai nebepasidaro. Toksai savotiškas sieros vandenilio veikimas paaiškinamas pasirėmus H_2S elektrolitine disociacija ir metalų sulfidų tirpumo sandaugomis.

H_2S yra silpna, dihidrinė rūgštis. Pirmoji jos disociacijos konstanta yra mažas, o antroji — dar mažesnis skaičius:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 6.10^{-8}; \quad K_2 = \frac{[S^{--}] \cdot [H^+]}{[HS^-]} = 1{,}2.10^{-15}.$$

Iš čia seka, kad:

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{--}]}{[H_2S]} = 7{,}2.10^{-23} \text{ arba}$$

$$[S^{--}] = 7{,}2.10^{-23} \cdot \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Pastaroji lygtis įgalina apskaičiuoti sieros ionų koncentraciją tirpale, kai žinoma sieros vandenilio ir vandenilio ionų koncentracijos.

Sotus sieros vandenilio tirpalas yra apytikriai 0,2-N arba 0,1 grammolekulė H_2S tirpalo litre, o tokio tirpalo $[H^+] = 10^{-4,1}$. Įstatę tas reikšmes į paskutiniąją lygtį, galime apskaičiuoti, kad sočiame sieros vandenilio tirpale $[S^{--}] = 10^{-15}$ (apytikriai).

Bet jei sieros vandenilio tirpalą suleisime su stipria rūgštimi, $[S^{--}]$ turės sumažėti, nes padidės vandenilio ionų koncentracija.

Įpylę 25 ml konc. HCl į litrą vandens, gauname apytikriai 0,25-N druskos rūgšties tirpalą. Tokio tirpalo litre ištirpsta 0,1 grammol. H_2S. Įstatę $[H^+]$ ir $[H_2S]$ reikšmes į (1) formulę,

apskaičiuosime, kad tokio tirpalo $[S^{--}] = 10^{-22}$ (apytikriai). Iš to seka, kad sotus sieros vandenilio tirpalas 0,25-N druskos rūgštyje turi 10 000 000 kartų mažesnę sieros ionų koncentraciją, negu H_2S sotus gryno vandens tirpalas.

Suprantama, kad neutralizuojant HCl ir H_2S mišinį, $[S^{--}]$ didės, o dedant daugiau rūgšties — mažės.

Suminėtų metalų sulfidų tirpumo sandaugos yra šios:

HgS	CuS	PbS	ZnS	MnS
4.10^{-53}	$8,5.10^{-45}$	$1,10^{-29}$	1.10^{-24}	$1,4.10^{-15}$

Paėmę MnS ir žinodami, kad sočiame sieros vandenilio tirpale sieros ionų koncentracija yra apytikriai 10^{-15}, gauname:

$$[Mn^{++}] \cdot [S^{--}] = 1,4.10^{-15} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

arba

$$[Mn^{++}] = 1,4 \text{ (gramiono litre).}$$

Tatai reiškia, kad 1,4 gramiono mangano gali būti sotaus sieros vandenilio tirpalo litre ir nesidarys mangano sulfidas. Tasai sulfidas galės pasidaryti tik tuomet, kai mangano ionų koncentracija bus didesnė už 1,4.

Bet jei minėtame tirpale būtų dar ir 0,25-N druskos rūgšties, tuomet $[S^{--}]$ taptų lygi 10^{-22} ir iš (2) lygties gautume:

$$[Mn^{++}] \cdot 10^{-22} = 1,4.10^{-15} \text{ arba } [Mn^{++}] = 1,4.10^{-7}.$$

Tokia didelė mangano ionų koncentracija tirpale yra negalima, todėl parūgštintame (0,25-N) tirpale mangano sulfidas pasidaryti negali.

Paėmę, pavyzdžiui, vario sulfidą, pamatysime, kad suminėta rūgšties koncentracija netrukdo jam pasidaryti. Vario sulfidui turime:

$$[Cu^{++}] \cdot [S^{--}] = 8,5.10^{-45}.$$

0,25-N rūgšties tirpale sieros ionų koncentracija yra 10^{-22}. Tai reiškia, kad vario ionų koncentracija čia negali būti didesnė už $8,5.10^{-23}$, nes

$$[Cu^{++}] \cdot 10^{-22} = 8,5.10^{-45}.$$

Iš čia:

$$[Cu^{++}] = 8{,}5.10^{-23}.$$

Tai reiškia, kad 0,25-N rūgšties tirpale gaminsis vario sulfidas, jei tik vario ionų koncentracija bus didesnė už $8{,}5.10^{-23}$.

Iš tų samprotavimų seka, kad keičiant tirpalo rūgštumą, galima taip pakeisti sieros ionų koncentraciją (nuo H_2S) tirpale, kad vienų metalų sulfidai pasidarytų ir išsiskirtų iš tirpalo, o kitų — ne. Tuo remiasi antrosios analizinės grupės metalų (Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn) atskyrimas nuo trečiosios (Co, Ni, Zn, Fe, Mn, Cr, Al).

Reikia tačiau pasakyti, kad čia trumpai išdėstyta teorija neapima visų sulfidų pasidarymo painiavų, nes sulfidai dažnai esti keliose modifikacijose, kurių tirpumo sandaugos yra skirtingos. Be to, gali pasidaryti hidrosulfidų ir kitokių painių junginių, pvz. $n.MS.m.MX_2$ ir kt.

Daug komplikacijų susidaro ir dėl vadinamojo i n d u k u o j a m o nusodinimo, pvz., esant tirpale vario, cinko ir geležies ionų, drauge su vario sulfidu nusėda ir dalis geležies ir cinko sulfido, jei tik nėra daug palaidos rūgšties. Jei nėra vario, geležies ir cinko, sulfidai visai nenusėda rūgščiuose tirpaluose. Grynas Cd sulfidas nesunkiai ištirpsta rūgštyse, o būdamas mišinyje su HgS sunkiai beištirpsta.

II. KOKYBINĖS ANALIZĖS TECHNIKA IR METODIKA

11. LABORATORINIO DARBO TAISYKLĖS

Laboratorinio darbo sėkmingumas tiekia dirbantiems tam tikrus darbo drausmės reikalavimus. Darbo drausmė susideda iš griežto darbo taisyklių laikymosi, o tų taisyklių nesilaikymas gaišina daug brangaus laiko ir dirbančiam sudaro dažnai pavojų. Tuo būdu laboratorinio darbo taisyklės yra ne pedantiškumo, bet prityrimo padarinys. Kiekviena cheminė laboratorija, pagal savo paskirtį, turi ne tik bendras, bet ir specifines darbo taisykles. Kokybinės analizės laboratorijoje yra būtina laikytis šių taisyklių:

1. Reakcijos atliekamos tik švariuose induose ir, aplamai, švariai laikoma darbo vieta ir darbo inventorius.

2. Atsargiai elgiamasi su konc. rūgštimis, ypač su konc. sieros rūgštimi. Skiedžiant konc. sieros rūgštį vandeniu, reikia rūgštį pilti plona srovele į vandenį, bet ne atvirkščiai.

3. Labai atsargiai elgiamasi su nuodingomis medžiagomis, kaip HF, Br, KCN, HCN, gyvsidabrio ir arseno junginiais.

4. Paimti iš bonkučių reagentai (sausi ir tirpalai) niekuomet nepilami atgal į bonkutes.

5. Niekuomet nepaliekamos atkimštos reagentų bonkutės.

6. Platinos vielos, magnezijos ir stiklo lazdelės niekuomet negramzdinamos į bonkutę su reagentu.

7. Konc. rūgštys vartojamos tik tuomet, kai yra įsakmiai nurodyta, o paprastai vartojamos tik praskiestos rūgštys.

8. Patekus konc. rūgštims ant veido, rankų ar drabužių, tuojau nuplaunama paprastu vandeniu ir praskiestu sodos tirpalu.

9. Visi darbai su sulfidais atliekami sulfidų kambaryje, bet ne bendroje laboratorijoje.

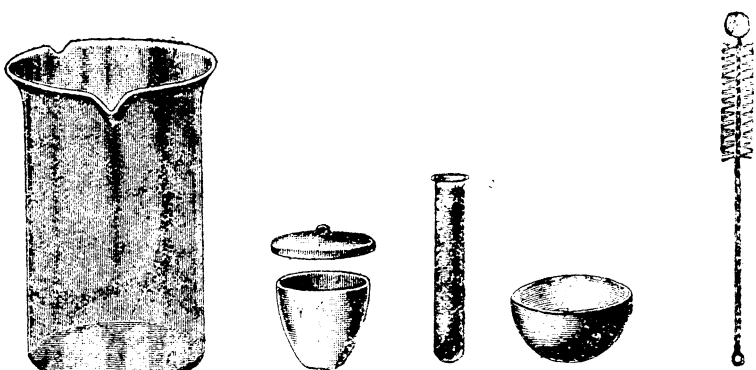
10. Apsinuodijimo atveju pakartotinai išgeriama galimai daugiau vandens ir dirbtinai sukeliamas vėmimas.

11. Sistemingai analizei imama tik 0,2—0,3 g sausos tiriamosios medžiagos, o atskiroms reakcijoms imama tik trupinėlis sausos medžiagos, arba 1—2 lašu tiriamojo skystimo.

12. Bandymo keliu būtinai patikrinama, ar rekomenduojamasis metodas ar reakcija tinka tam tikram ionui pažinti ar atskirti. Naudingiau yra pagrindinai susipažinti su viena identifikacijos reakcija, negu paviršutiniškai su keliomis.

12. ŠVARA IR INDŲ VALYMAS

Pastabumas ir kritiškas savęs įvertinimas yra laboratorinio darbo pamatas. Stropiai palaikoma tvarka ir švara yra būtinos darbo sėkmingumo sąlygos. Juo daugiau elegancijos laboratoriniame darbe, juo greičiau pasiekiama gerų rezultatų. Todėl kiekvienas vartojamas indas ir daiktas turi būti švarūs ir laikomi savo vietoje. Įvairios atmatos, kaip filtruojamojo popieriaus gabalai, degtukai ir kt. turi būti metami ne



1 pav. Indai

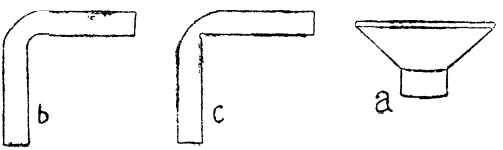
bet kur, bet tik į tam tikrus indus. Dulkės ir nešvarumai turi būti nušluostomi rankšluosčiu ar nuplaunami vandeniu. Stikliniai ir porcelianiniai indai, kaip mėgintuvėliai, stiklinės, lėkštelės ir tigliai visų pirma valomi vandeniu ir ištrinami tam tikru šepečiu (1 pav.). Kai indai neišsivalo šepečiu, jie valomi technine druskos rūgštimi arba „chromo rūgšties mišiniu". Sakytojo mišinio pripila indus ir palieka vieną ar dvi paras. Po to indas perplaunamas paprastu vandeniu ir paskui mažu destiliuoto vandens kiekiu. Vietoj chromo rūgšties mišinio dažnai imamos paprastos konc. rūgštys. Indams plauti vartojamos rūgštys nėra reagentai, todėl jos pilamos atgal į bonkutes. Aplamai, plaunant indus vartojamas nedestiliuotas vanduo. Destiliuotą vandenį reikia taupyti, kaip ir kiekvieną kitą reagentą. Išvalyti indai, ypač vakare po darbo, paliekami apversti, kad išdžiūtų.

Pastaba. Chromo rūgšties mišiniui paruošti ištirpinama 50 g natrio (kalio) bichromato-$Na_2Cr_2O_7$ 150 ml šilto vandens, ataušinama ir atsargiai pripilama 200 ml konc. techninės H_2SO_4.

13. DARBAS SU STIKLU IR KAMŠČIAIS

Vartojami laboratorijoje stiklo vamzdeliai ir lazdelės duodasi lenkiami tik aukštoje temperatūroje. Norint sulenkti stiklinį vamzdelį ar lazdelę, jie sukami abiem rankom plačioje liepsnoje, kol suminkštėja, o po to išimami iš liepsnos ir sulenkiami. Plati liepsna gaunama specialiu degikliu arba užmovus ant dujų degiklio vadinamąją „žuvies uodegą" (2 a pav.). Gerai sulenktą vamzdelį vaizduoja 2b, o blogai sulenktą — 2c pav.

Norint nupiauti stiklinį vamzdelį ar lazdelę, įbrėžiamas stiklas aštria dildės briauna ar tam tikru plieniniu peiliu ir atsargiai laužiama, lai-

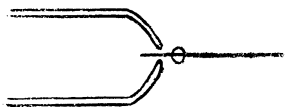


2 pav. Vamzdelių lenkimas

kant nykščius priešingoje įbrėžimo pusėje. Kad nulaužti galai nebūtų aštrūs ir nesužeistų, jie aplydomi. Tam tikslui aplydomas galas sukamas degiklio liepsnoje. Vamzdeliai ir lazdelės vartojami tik aplydytais galais.

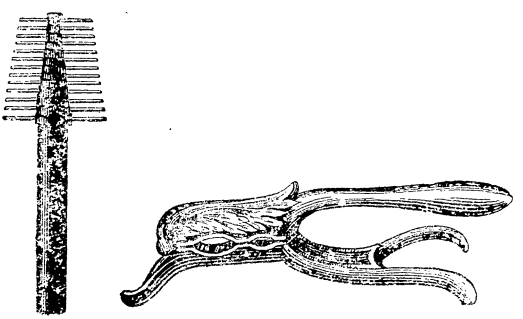
Norint patempti ar į kapiliarą ištempti stiklinį vamzdelį ar lazdelę, kaitinama, kol suminkštėja (kaip lenkiant). Po to išimama iš liepsnos, patempiama ir reikiamoje vietoje nupiaunama.

Kokybinėje analizėje dažnai vartojama platinos viela esti įlydyta į stiklinį vamzdelį. Vamzdelio galas laikomas liepsnoje, kol susitraukia (3 pav.) iki mažos skylutės. Prie platinos vielos prilydoma stiklo ašarėlė. Ašarėlei prilydyti įkaitinta viela paliečiama ištempta stiklo lazdelė. Po to platinos viela su stiklo ašarėle įkišama į vamzdelį ir kaitinama, kol ašarėlė susilydo su vamzdeliu.



3 pav. Platinos vielos įlydymas

Laboratoriniame darbe labai dažnai tenka užkimšti kolbas ir butelius kamščiais, pro kuriuos reikia prakišti vieną arba kelis stiklinius vamzdelius. Tam tikslui imami minkšti kamščiai ir kočiojami arba presuojami rankiniu presu, kad taptų elastiškesni. Presuotas kamštis turi būti šiek tiek didesnis negu užkemšamo indo kaklas. Vamzdeliams prakimšti skylutės kamštyje išgręžiamos kamščių grąžtu (4 pav.). Grąžtas parenkamas šiek tiek plonesnis negu vamzdelis. Geriau gręžia pašildytas grąžtas, kuris įremiamas į kitoje rankoje laikomą kamštį ir sukamas, iš lengvo spaudžiant. Išgręžta skylė išvaloma apvalia dilde. Neturint kamščių grąžto, skylutės pradeginamos apvaliu



4 pav. Kamščių grąžtas ir presas

metaliniu virbalu arba vinimi, ir padidinamos apvalia dilde. Kišamą vamzdelį pro kamščio skylę reikia sušlapinti vandeniu arba alkoholiu. Kimšti reikia atsargiai, nes sulūžęs vamzdelis gali labai sužeisti rankas.

Gręžiant guminius kamščius reikia sušlapinti grąžtą alkoholiniu kalio šarmų tirpalu ar žibalu arba patepti vazelinu.

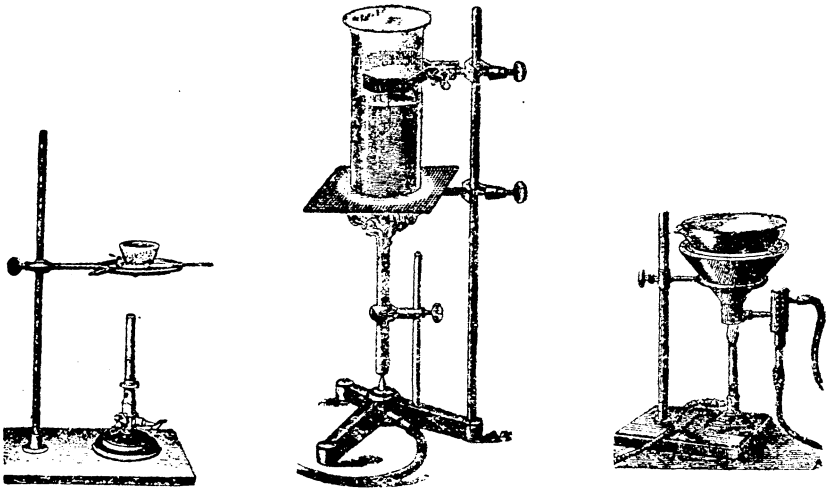
14. ŠILDYMAS, KAITINIMAS IR GARINIMAS

Šildoma ir kaitinama mėgintuvėlyje, lėkštelėje arba tiglyje (1 pav.). Šildymui ir kaitinimui visų patogiausia yra naudotis dujų degikliu. Nesant laboratorijoje dujų, tenka šildyti spiritine lempute arba elektrine plytele. Dujų degiklis taip sureguliuojamas, kad liepsna būtų nerūkstanti. Kai turima dujų srovė nepakankamo stiprumo, tai liepsna gali peršokti į degiklio vidų. Tatai pastebėjus, reikia degiklį užsukti, palaukti, kol atauš, ir vėl uždegti. Liepsna neperšoka į degiklio vidų, jei degiklio galas yra apsuktas tankiu metaliniu (variniu) tinkleliu. Reikia žiūrėti, kad guminė žarnelė būtų gerai užmauta ant dujų čiaupo ir ant degiklio vamzdelio ir kad dujos neitų į laboratoriją, mat, beveik visos deginimui vartojamos dujos yra nuodingos.

Mėgintuvėlis šildomas tiesiog ant liepsnos. Šildomą mėgintuvėlį reikia laikyti (ranka) perkreiptą ir reikia jį visą laiką purtyti. Mėgintuvėlio atvirą galą reikia laikyti nukreiptą į tuščią laboratorijos vietą, arba į sieną, kad event. ištiškęs ar išmestas skystimas nepatektų ant žmonių. Šildoma stiklinė ar lėkštelė statoma ant asbestuoto tinklelio, padėto ant trikojo arba ant štatyvo žiedo. Šildomas tiglis įstatomas į porcelianinį trikampį štatyvo žiede.

Tirpalui sukoncentruoti ar jo lakiam komponentui pašalinti, šildo jį porcelianinėje lėkštelėje ant tinklelio arba ant smėlio vonios, o kartais ir ant vandens vonios (5 pav.). Garindami skystimą, vengia jį stipriai virinti, kad neišsitaškytų ir kad nebūtų didelių tiriamosios medžiagos nuostolių. Tačiau esant reikalui greitai išgarinti, vis dėlto leidžia skystimui

gerokai pavirti. Tokiu atveju skystimas turi užimti ne daugiau kaip trečdalį indo tūrio. Kai garinamas skystimas turi daug šarmų, jisai ima taškytis. Taškymasis sumažėja pridėjus porceliano gabaliukų arba stiklo kapiliarų (užlydytu galu). Kai iš garinamo skystimo ima kristalintis kieta medžiaga, reikia maišyti stikline lazdele, kad nesusidarytų kristalų pluta, kuri



5 pav. Kaitinimas ir garinimas

labai sulėtina garavimą. Kartais galima sukoncentruoti tirpalą ir paprastame mėgintuvėlyje. Šiam reikalui užmauna ant viršutinės mėgintuvėlio dalies sulenktą popieriaus juostelę (iš 2—3 popieriaus sluoksnių) ir, laikydami už juostelės galo, energingai purto mėgintuvėlį, įnešę jį į liepsną. Skystimą paliovus purtinti, jis atskiromis vietomis perkaista ir išsitaško.

Pastaba. Virinant šarminius tirpalus stikliniuose induose, stiklo dalys, ypač silicio rūgštis, pereina tirpalan ir jį užteršia.

Rūgščių garinimas. Analizės eigoje dažnai tenka sumažinti rūgšties kiekį tirpale arba ir visai pašalinti rūgštį iš tirpalo. Tatai galima atlikti neutralizuojant šarmais, amoniaku arba garinant. Neutralizuojama tik tuomet, kai tirpale yra, palyginti, nedaug rūgšties. Didesni rūgšties kiekiai pašalina-

mi, garinant tirpalą. Pilnai pašalinama rūgštis tik sausai išgarinus. Garinant rūgšties tirpalą ne iki galo, ne visuomet jos kiekis mažėja. Tatai išsiaiškinsime druskos rūgšties tirpalo pavyzdžiu.

Jei garinamas HCl tirpalas yra mažesnės koncentracijos kaip 20,24%, tad iš pradžių garuoja daugiau vandens negu rūgšties, ir rūgšties koncentracija didėja. Kai bus pasiekta tirpalo sudėtis 20,24% HCl ir 79,76% vandens, tai virimo temperatūra pasieks 110° ir tirpalas garuos toliau taip, lyg jis būtų gryna medžiaga. Vadinasi, sakytojo skystimo sudėtis dabar liks visą laiką ta pati su pastovia virimo temperatūra. Kita vertus, jei garinamas HCl tirpalas būtų didesnės koncentracijos kaip 20,24%, tad iš pradžių garuotų HCl ir tirpalo koncentracija mažėtų, kol būtų pasiekta sakytoji, pastovi tirpalo sudėtis.

Garinant labai praskiestą, lygiai kaip ir labai koncentruotą druskos rūgšties tirpalą, visvien gaunamas pastovios sudėties skystimas su 20,24% HCl. Azoto ir sieros rūgšties garinami tirpalai elgiasi panašiai į druskos rūgšties tirpalą. Azoto ir sieros rūgščių garinamų tirpalų pastovi sudėtis yra kitokia negu druskos rūgšties, būtent: 68% HNO_3 arba 98,3% H_2SO_4.

Sakytų rūgščių pastovios sudėties koncentracijos, lygiai kaip ir jų virimo temperatūros priklauso nuo spaudimo. Duotos koncentracijos esti vienos atmosferos spaudime.

Pastaba. Virinant amoniako tirpalą, galima pašalinti iš tirpalo beveik visą NH_3.

15. REAGENTAI

Kokybinės analizės laboratorijose vartojama reagentais įvairios grynos medžiagos ir įvairūs tirpalai. Tirpalus charakterizuoja jų k o n c e n t r a c i j a, t. y. ištirpusios medžiagos kiekis tūrio vienete. Tirpalų koncentracijos reiškiamos įvairiai, būtent: svorio procentais, t. y. ištirpusios medžiagos g kiekis šimte g tirpalo; tūrio procentais, t. y. ištirpusios medžiagos ml kiekis šimte ml tirpalo; normalingumu, t. y. ištirpusios medžiagos gramekvivalentų kiekis viename litre tirpalo ir ištirpusios medžiagos grammolekulių kiekiu litre.

Kokybinės analizės reikalams pakanka tik apytikriai žinoti vartojamo tirpalo koncentraciją, todėl, gaminant tirpalus, nėra reikalo tirpinamąją medžiagą tiksliai sverti ir tirpiklio tūrį tiksliai matuoti. Sveriama paprastomis, o ne precizinėmis svarstyklėmis ir matuojami tūriai matavimo cilindrais ar bonkomis, bet ne matavimo kolbomis.

Paprastųjų rūgščių ir amoniako konc. tirpalai perkami ir jų gamintis, paprastai, netenka. Konc. druskų tirpalai gaminami tirpinant reikiamos medžiagos tiek, kiek tik tirpsta. Tirpimui pagreitinti maišoma stikline lazdele arba šildoma.

Skysčių prask. tirpalai gaminami praskiedžiant konc. jų tirpalus. Kietų medžiagų prask. tirpalai gaminami tirpinant tam tikrą reikiamos medžiagos kiekį reikiamajame tirpiklio tūryje.

Norint pagaminti vieną ar kitą prask. tirpalo kiekį, visų pirma apskaičiuojama, kiek reikia paimti sausos medžiagos arba konc. jos tirpalo, kad, atitinkamai jį praskiedus, būtų gautas reikiamos koncentracijos tirpalas. Prask. rūgščių ir amoniako tirpalai gaminami iš perkamų konc. jų tirpalų, kurių koncentracija ar lyg. sv. esti žinomi, o jei nežinomi, juos reikia nustatyti.

10 lent. Konc. rūgštys ir amoniakas

Pavadinimas	Koncentracija svoriu	Lyg. sv.	Normalingumas
Druskos rūgštis	23% HCl	1,12	7-N
„ „ rūkstanti	37% „	1,19	12-N
Sieros „	96% H_2SO_4	1,84	36-N
Bespalvė azoto rūgštis	32% HNO_3	1,2	6-N
Geltona „ „	65% HNO	1,4	14-N
Rūkstanti „ „	94% „	1,5	22-N
Fosforo rūgštis	60% H_3PO_4	1,44	26-N
Fluoro vandenilio rūgštis	48% HF	1,15	27-N
Perchloro rūgštis	70% $HClO_4$	1,67	12-N
Acto „	99,5% CH_3COOH	1,06	17-N
Skruzdžių „	90% HCOOH	1,2	23-N
Amoniakas	25% NH_3	0,9	15-N

Prask. tirpalų gaminimo pavyzdžiai. 1. Reikia pagaminti 1 litrą 5% NaOH tirpalo.

Reikiamas NaOH kiekis (X_1) surandamas iš proporcijos:

$$X_1 : 1000 = 5 : 100;$$

$$X_1 = 50 \text{ g NaOH.}$$

Ištirpinę 50 g NaOH litre vandens gausime reikiamą tirpalą.

2. Reikia pagaminti 3 litrus 2-N bario chlorido tirpalo. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ grammolekulė yra 244 g, o gramekvivalentas — 122 g. Reikiamas bario chlorido kiekis (X_2) surandamas iš proporcijos:

$$X_2 : 3 = 2.122 : 1;$$

$$X_2 = 732 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O.$$

Ištirpinę 732 g bario chlorido 3 litruose vandens gausime reikiamą tirpalą.

3. Reikia pagaminti 8 litrus 2% amoniako tirpalo. Gaminamajame tirpale gryno NH_3 bus $2.80 = 160$ g. Koncentruoto amoniako (25%) reikiamąjį kiekį (X_3) surandame iš proporcijos:

$$X_3 : 160 = 100 : 25,$$

$$X_3 = 640 \text{ g arba } \frac{640}{0,9} = 711 \text{ ml konc. } NH_3.$$

640 g arba 711 ml konc. NH_3 8 litruose vandens ir bus reikiamas tirpalas.

4. Reikia pagaminti 6 litrus pusnormalinės — $\frac{N}{2}$ druskos rūgšties iš konc. HCl lyg. sv. 1,19. (37% HCl).

Gramekvivalentas HCl yra 36,5 g. Gaminamajame tirpale gryno HCl bus:

$$\frac{36,5 \cdot 6}{2 \cdot 1} = 109 \text{ g.}$$

Koncentruotos rūgšties reikiamąjį kiekį (X_4) surandame iš proporcijos:

$$X_4 : 109 = 100 : 37,$$

$$X_4 = 296 \text{ g arba } \frac{296}{1{,}19} = 249 \text{ ml konc. HCl.}$$

296 g arba 249 ml konc. druskos rūgšties (lyg. sv. 1,19) ištirpinę 6 litruose vandens, gausime reikiamą tirpalą.

Pastabos. Visuose pavyzdžiuose apskaičiuoti medžiagų kiekiai, lygiai kaip ir imamo vandens kiekiai, yra tik apytikriai, nes, kaip jau buvo minėta, tatai patenkina kokybinės analizės laboratorijos reikalavimus. Norint turėti tiksliai žinomos koncentracijos tirpalus, reikėtų tiksliai apskaičiuoti imamos medžiagos kiekį, jį ištirpinti ir paskui praskiesti iki reikiamo tūrio.

Visi reagentai tirpinami destiliuotame, bet ne paprastame vandenyje.

Reagentų rūšys. Kiekvienoje kokybinės analizės laboratorijos darbo vietoje esti laikomi visų dažniausiai vartojami reagentai. Prie tokių porankinių reagentų tenka priskirti prask. rūgštis, prask. šarmų ir daugelį šarm. metalų ir amonio druskų prask. tirpalus. Be porankinių reagentų, kiekvienoje laboratorijoje vartojami ir vadinamieji bendrieji reagentai, surašyti 11 lent.

Reagentų laikymas ir jų vartojimas. Skysti reagentai laikomi atitinkamose stiklinėse bonkutėse, užkemšamose pritrintais stikliniais kamščiais. Šarmų bonkutės užkemšamos guminiais kamščiais. Kai kurie reagentai, pvz. KJ, $AgNO_3$, Griso reagentas ir kt. laikomi tamsaus stiklo bonkutėse, nes šviesa juos skaldo.

Konc. rūgštys ir amoniakas laikomi laboratorijos traukos spintoje, bet ne ant stalo ir ne lentynoje.

Reagentų užteršimo išvengiama, nepilant paimto reagento atgal į bonkutę ir nekišant į bonkutę stiklinės lazdelės. Kai

reikia paimti reagento lašas, tai reagentas pilamas iš bonkutės ant stiklinės lazdelės ir imamas prie lazdelės prikibęs skysčio lašas.

Sausi reagentai laikomi plačiakaklėse stiklinėse bonkutėse, užkimštose pritrintais kamščiais. Imant miltelius, jie iškratomi tiesiog iš bonkutės ar pasemiami išplautu ir iššluostytu stikliniu šaukšteliu ar špateliu.

Sieros vandenilio, amonio sulfidų tirpalai ir, aplamai, visi sulfidų kambaryje vartojamieji reagentai niekuomet nenešami į bendrą laboratoriją, kad sieros vandenilis neužterštų kitų reagentų.

Didesni paruoštų tirpalų kiekiai laikomi atskiruose sandėliuose, o laboratorijoje laikomi tirpalai tik nedidelėse 200—300 ml bonkutėse.

11 lent. **Vartojamieji reagentai**

Sausos medžiagos

Geležies sulfatas — $FeSO_4 . 7H_2O$
Kalio hidrosulfatas — $KHSO_4$
„ nitratas — KNO_3 (salietra)
Mėlyni ir raudoni lakmaus popierėliai
Natrio amonio hidrofosfatas — $NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$ (fosforo druska)
„ hidrokarbonatas — $NaHCO_3$
„ hidroksidas — NaOH (natrio šarmas)
„ karbonatas — Na_2CO_3 arba $Na_2CO_3 . 10H_2O$ (soda)
„ peroksidas — Na_2O_2
„ tetraboratas — $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ (boraksas)
Smulki siera
Smulkūs, palaidi metalai (Al, Fe, Zn, Sn)
Švino dioksidas

Gryni skysčiai

Anglies tetrachloridas — CCl_4
Etilo alkoholis — C_2H_5OH (spiritas)
„ eteris — $C_2H_5 . O . C_2H_5$.

Sotūs tirpalai

Bario hidroksidas — $Ba(OH)_2$	(100 ml tirpale yra 4,24 g BaO)
Bromas	(„ „ „ 3,4 g Br)
Chloras (žr. 17 psk.)	(„ „ „ 0,64 g Cl)
Gipsas — $CaSO_4 . 2H_2O$	(„ „ „ 0,21 g $CaSO_4$)
Kalcio hidroksidas — $Ca(OH)_2$	(„ „ „ 0,12 g CaO)
Sieros vandenilis (žr. 17 psk.)	(„ „ „ 0,4 g H_2S).

Konc. tirpalai

10 lent. surašytieji rūgščių ir amoniako tirpalai

Prask. tirpalai

			Reikalingas kiekis 1 litrui vandens
Acto rūgštis — CH_3COOH	2-N	(99,5%)	120 ml arba 125 g
Amoniakas — NH_3	„	(25%)	135 „ „ 120 „
Amonio chloridas — NH_4Cl	„		110 „
„ karbonatas — $(NH_4)_2CO_3$			100 „
„ polisulfidas — $(NH_4)_2S_x$	„	(žr. 17 psk.)	
„ sulfidas — $(NH_4)_2S$	„	(„ „ „)	
Azoto rūgštis — HNO_3	„	(94%)	90 ml arba 135 g
„ „ „	„	(65%)	145 „ „ 203 „
„ „ „	„	(32%)	350 „ „ 420 „
Druskos rūgštis — HCl	2-N	(35%)	200 „ „ 240 „
„ „ „	„	(23%)	350 „ „ 385 „
Kalio hidroksidas — KOH	„		115 „
Natrio „ — NaOH	„		80 „
„ karbonatas — Na_2CO_3	„		110 „
„ „ — $Na_2CO_3 . 10H_2O$	„		290 „
Sieros rūgštis — H_2SO_4	„	(96%)	55 ml arba 100 „
Alavo dichloridas — $SnCl_2 . 2H_2O$	1-N		115 „
Amonio oksalatas — $(NH_4)_2C_2O_4$	„		70 „
Bario chloridas — $BaCl_2 . 2H_2O$	„		125 „
Geležies (III) chloridas — $FeCl_3 . 3H_2O$	1-N		55 „
Gyvsidabrio (I) nitratas — $NgNO_3 . H_2O$	„		280 „
Kalcio chloridas — $CaCl_2 . 6H_2O$	„		110 „
Kalio dichromatas — $K_2Cr_2O_7$	„		50 „
„ geležies (II) heksacianidas — $K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$		1-N	105 „
„ nitritas — KNO_2	1-N		85 „
Kobalto nitratas — $Co(NO_3)_6 . 6H_2O$	„		150 „

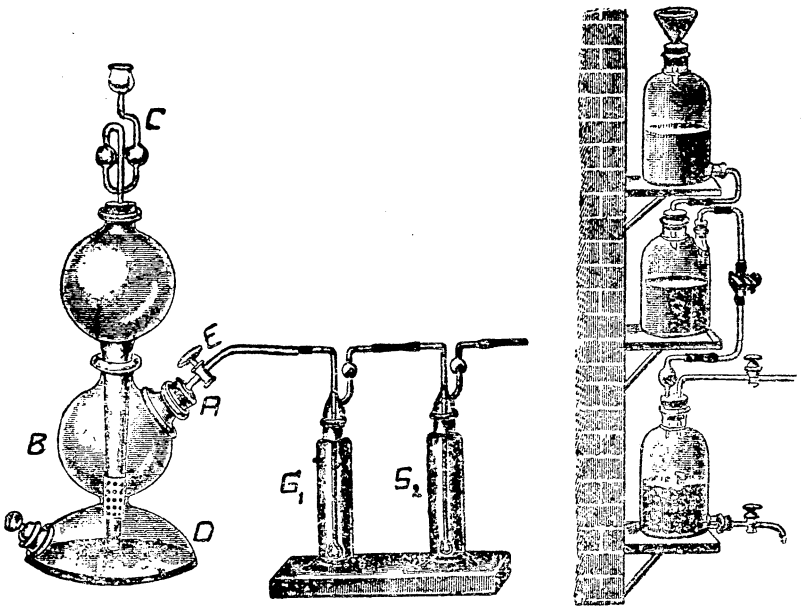
Magnio sulfatas — $MgSO_4 . 7H_2O$	1-N	125 g
Natrio acetatas — $NaCH_3COO . 3H_2O$	„	140 „
„ fosfatas — $Na_2HPO_4 . 12H_2O$	„	120 „
„ hipochloritas — NaOCl	„	40 „
„ nitritas — $NaNO_2$	„	70 „
Švino acetatas — $Pb(CH_3COO)_2 . 3H_2O$	1-N	190 „
Bismuto nitratas — $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$	0,5-N	80 „
Chromo alūnas — $KCr(SO_4)_2 . 12H_2O$	„	85 „
Cinko sulfatas — $ZnSO_4 . 7H_2O$	„	75 „
Gyvsidabrio dichloridas — $HgCl_2$	„	70 „
Kadmio sulfatas — $CdSO_48/3H_2O$	„	65 „
Kalio aliuminio sulfatas — $KAl(SO_4)_2$		
„ alūnas — $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$	„	80 „
„ arsenatas — KH_2AsO_4	„	30 „
„ cianidas — KCN	„	35 „
„ jodidas — KJ	„	85 „
„ rodanidas — KCNS	„	50 „
Mangano sulfatas — $MnSO_4 . 4H_2O$	„	55 „
Natrio bromidas — $NaBr . 2H_2O$	„	70 „
„ tiosulfatas — $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$	„	125 „
Nikelio sulfatas — $NiSO_4 . 7H_2O$	„	70 „
Vario sulfatas — $CuSO_4 . 5H_2O$	„	65 „
Sidabro nitratas — $AgNO_3$	0,1-N	17 „
Uranilo acetatas — $UO_2(CH_3COO)_2 . 2H_2O$	„	22 „

Retesnieji reagentai

Alavo rūgšties gelis (žr. 58 psk.)
Amonio molibdatas (žr. 58 psk.)
Betendorfo reagentas — sotus $SnCl_2$ tirpalas konc. druskos rūgštyje
Dimetilglioksimas — 1% alkoholinis tirpalas
Felingo reagentas (žr. 53 psk.)
Fosforo molibdeno rūgštis (žr. 33 ir 34 psk.)
Griso reagentas (žr. 72 psk.)
Kalio hidrostibiatas — sotus KH_2SbO_4 tirpalas
Krakmolo tirpalas (žr. 94 psk.)
Natrio kobalto heksanitritas (žr. 49 psk.)
Neslerio reagentas (žr. 52 psk.)
Platinos chloro vandenilis — H_2PtCl_6 25% tirpalas
Vandenilio peroksidas 30 arba 3% tirpalas

16. SIEROS VANDENILIO GAMINIMAS

Kokybinės analizės laboratorijoje dažnai vartojamas sieros vandenilis gaminamas Kipo inde arba iš stiklinių butelių sumontuotame aparate (6 pav.). Kipo indas vartojamas tuomet, kai reikia pasigaminti, palyginti, maži dujų kiekiai.



6 pav. Kipo aparatas

H_2S gaminamas, veikiant geležies sulfidą pusiau praskiesta druskos rūgštimi:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Vietoj druskos rūgšties galima imti 15—20% sieros rūgštį, bet ji čia veikia blogiau, kaip druskos rūgštis. Sieros vandeniliui gaminti negalima imti azoto rūgšties, nes ji oksiduoja H_2S:

$$3H_2S + 2H\,NO_3 = 2S + 2NO + 4H_2O.$$

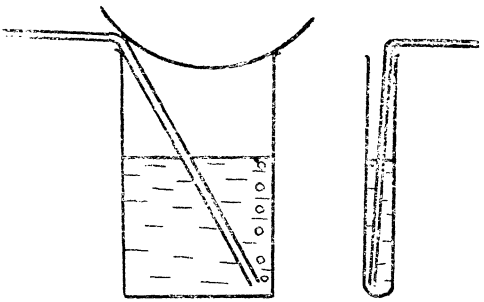
Kipo indui paruošti atkemšamas kamštis A ir indas B pridedamas geležies sulfido gabalų. Užkimšus kamštį, pilama

pro kaklelį C prask. rūgštis, kol prisipildo indas D ir skystis pasiekia indą B. Pradėjus rūgščiai reaguoti uždaromas čiaupas E ir — indas paruoštas. Dabar užtenka tik atsukti čiaupą — ir vamzdeliu eis reikiamos dujos.

Atsipalaiduojančios iš Kipo indo dujos nesti grynos. Esant reikalui, dujos valomos, leidžiant jas per plovimo indus G su 50% sieros rūgštimi. Į plovimo indus įpilama rūgšties 3—4 cm aukščio sluoksnis.

Kipo indas nustoja veikęs sureagavus FeS ar susivartojus rūgščiai. Susivartojusi rūgštis išpilama pro indo kamštį (D).

H_2S vandens gaminimas. Vienas svarbiausių kokybinės analizės reagentų yra sieros vandenilio vanduo. Jis gaminamas leidžiant sieros vandenilį į destiliuotą vandenį, kol tirpalas tampa sotus. Sieros vandeniliui leisti būdus vaizduoja 7 pav.



7 pav. Sieros vandenilio leidimas

Leidžiant sieros vandenilį į vandenį ar į kurį nors tirpalą (jei nėra reikalo vartoti stipri H_2S srovė), čiaupu reguliuojamos einančios dujos taip, kad iš vamzdelio atsipalaiduojančius burbuliukus būtų galima lengvai suskaičiuoti.

Pastaba. Sieros vandenilio vanduo yra nepatvarus, nes oro deguonis oksiduoja sieros vandenilį:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

Dėl tos priežasties ilgesnį laiką pastovėjęs H_2S vanduo netenka sieros vandenilio kvapo, o indo dugne atsiranda palaidos sieros nuosėdų.

Amonio sulfido gaminimas. Paimamas 2-N amoniako tirpalas ir prisotinamas sieros vandeniliu:

$$NH_4OH + H_2S = NH_4HS + H_2O.$$

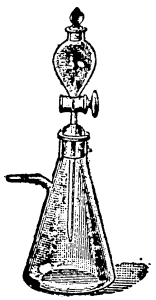
Paskui pridedama antrą tiek 2-N amoniako:

$$NH_4HS + NH_4OH = (NH_4)_2S + H_2O.$$

Taip gaunamas 2-normalinis amonio sulfido tirpalas. Gaminant kitokio normalingumo amonio sulfido tirpalą, imama atitinkamo normalingumo amoniakas.

Amonio polisulfido gaminimas. Tasai reagentas gaunamas, pridėjus palaidos sieros gabalų į amonio sulfidą. Amonio sulfide tirpstanti siera pagamina amonio polisulfidą — $(NH_4)_2S_X$.

17. SIEROS DIOKSIDO, CHLORO VANDENILIO IR CHLORO GAMINIMAS



8 pav. Dujoms gaminti aparatas

Toms dujoms gaminti aparatą vaizduoja 8 pav. Tatai yra apvaliu dugnu kolba, užkimšta guminiu ar paprastu kamščiu. Pro kamštį eina dalijamasis piltuvėlis skystimui įpilti ir stiklinis vamzdelis dujoms išeiti.

Gaminant HCl, dedama į kolbą sausas natrio chloridas, o gaminant SO_2 — sausas $NaHSO_3$. Ir pirmuoju, ir antruoju atveju iš dalijamojo piltuvėlio lašinama konc. sieros rūgštis. Kai nustoja atsipalaiduoti reikiamos dujos, kolba statoma ant asbestuoto tinklelio ir atsargiai pašildoma:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl;$$

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O + SO_2.$$

Gaminant chlorą, imamas ne guminis, bet paprastas parafinuotas kamštis. Į kolbą dedama kalio permanganatas, o iš dalijamojo piltuvėlio pilama pusiau vandeniu praskiesta druskos rūgštis ir šildoma:

$$2KMnO_4 + 16H\,Cl = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2.$$

Chloro vandens gaminimas. Imamas destiliuotas vanduo ir prisotinamas chloru. Reagentas yra nepatvarus ir su laiku netenka chloro kvapo, nes chloras reaguoja su vandeniu:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO.$$

Šviesos veikimas labai pagreitina šią reakciją.

18. NUSODINIMAS

Tiriamajame tirpale esantieji tirpiniai (ištirpusios medžiagos) atskiriamos vienos nuo kitų netirpių nuosėdų pavidalu. Tuo tikslu dedama tirpalan reagento, kuris su rūpimu ionu sudaro netirpias nuosėdas. Sakykime, kad tirpale esančius švino ionus norime atskirti nuo tame pat tirpale esančių cinko ionų. Pridėję į tokį tirpalą sulfato ionų, paversime šviną netirpiu švino sulfatu, kuris ir nusėda:

$$Pb^{++} + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4.$$

Pilnai išskirti kurią nors medžiagą iš tirpalo galima tik tuomet, kai ji gamina visiškai netirpų junginį. Reikia tačiau pažymėti, kad visiškai netirpių medžiagų nėra. Vadinamosios „netirpios" medžiagos taip pat tirpsta vandenyje, tik jų tirpumas yra mažas. Aplamai, griežto skirtumo tarp tirpių ir netirpių medžiagų nėra. Visos medžiagos tirpsta, tik jų tirpumas yra nevienodas. Tirpumu vadiname ištirpusios medžiagos kiekį sotaus tirpalo tūrio vienete. Tirpumas reiškiamas dažniausiai grammolekulių kiekiu.

Bet kurios medžiagos tirpumas priklauso nuo temperatūros ir pašalinių medžiagų buvimo. Be to, yra nustatyta, kad tos pačios medžiagos smulkesnių dalelių tirpumas yra didesnis, negu stambesnių. Tuo būdu medžiagos tirpumą galima, pagal reikalą, didinti arba mažinti. Suprantama, kad, atskiriant medžiagą netirpių nuosėdų pavidalu, yra svarbu tų nuosėdų tirpumą kiek galima sumažinti, nes tik tuomet jos praktiškai pilnai išsiskirs iš tirpalo. Pilnas (praktiškai) nusodinimas pasiekiamas tam tikra nusodinimo metodika, sekančia iš anksčiau paduotų teorinių samprotavimų.

Patsai nusodinimas atliekamas pilant į tiriamąjį tirpalą reikalingo reagento mažomis porcijomis. Po kiekvieno reagento įpylimo tirpalas smarkiai purtomas. Tatai kartojama, kol nustoja darytis nuosėdos. Jei nuosėdos laikosi skystime suspensijos pavidalu, tad visą mišinį filtruoja ir filtratą suleidžia su keletu lašų reagento. Jei reagento poveikiu nuosėdų daugiau nepasidaro, nusodinimas laikomas baigtas.

Tenka pabrėžti, kad pradedantieji kokybinės analizės darbus, iš viso yra linkę imti nusodinančio reagento didelį perteklių. Iš to atsiranda įvairių komplikacijų, kaip kompleksinių junginių pasidarymas ir kt. Be to, įvestas tirpalan didelis reagento kiekis dažnai trukdo tolimesnį tirpalo tyrimą. Iš to seka, kad reikia vengti bereikalingo reagento pertekliaus.

Tam tikrais atvejais, sakysime, išskiriant metalų sulfidus sieros vandeniliu, tenka pavartoti didesni reagentų kiekiai. Tatai reikia atlikti pridedant reagento ne iš karto, bet mažomis porcijomis.

Vykdant nusodinimą, svarbu yra gauti tokias nuosėdas, kurios lengva būtų dekantuoti (nupilti) ir filtruoti. Tinkamoms nuosėdoms gauti labai padeda tirpalo purtymas ir laikymas ilgesnį laiką virimo temperatūroje, nusodinimą pabaigus. Purtomos amorfinės (nekristalinės) nuosėdos susiburia į didesnius gabalus. Didesni nuosėdų gabalai geriau filtruojasi. Aukštesnė temperatūra taip pat palengvina amorfinėms nuosėdoms sustambėti. Nusodinimo metu pasidarančios kristalinės nuosėdos turi nevienodo didumo kristalus. Greitai pasidariusieji kristalai esti mažesni, o lėtai pasidariusieji — didesni. Mažų kristalų tirpumas yra didesnis, negu didžiųjų. Dėl tos priežasties mažieji kristalai tirpsta, o didesnieji auga jų sąskaita. Tokį kristalų sustambėjimą labai pagreitina tirpalo maišymas, arba purtymas ir aukšta temperatūra.

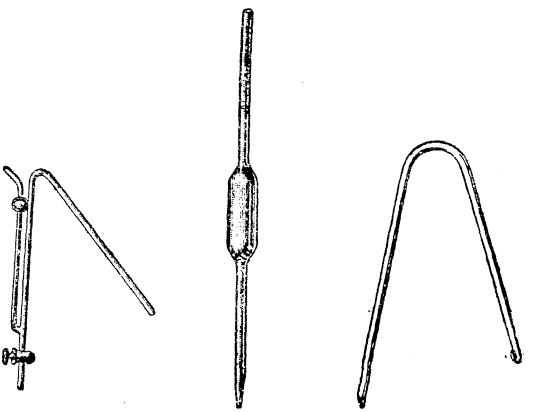
Kai nuosėdos yra labai smulkios, gali susidaryti daug keblumų. Smulkios nuosėdos neatsiskiria nuo tirpalo, bet pakimba jame. Tokių nuosėdų dekantuoti negalima, jos pralenda ir pro popierinį filtrą. Tokiais atvejais sakoma, kad turima koloidų. Koloidų dalelėms padidinti ir, aplamai, koloidams

koaguliuoti tenka vartoti tam tikros priemonės. Dažniausiai pasinaudojama elektrolitų koaguliuojamuoju veikimu. Antai, suleidus arseno trioksido — As_2O_3 tirpalą su sieros vandenilio tirpalu, pasidaro arseno trisulfido koloidas, kuris neišsiskiria iš tirpalo, bet tik nudažo tirpalą geltona spalva. Paveikus tokį tirpalą druskos rūgštimi, nusėda geltonos As_2S_3 nuosėdos. Kartais koloidams koaguliuoti ir jų tirpalams suardyti tenka vartoti ir elektrolitų ir temperatūros sujungtas poveikis. Kai silicio rūgštis išskiriama iš silikatų, ji dalinai lieka skystime hidrozolio pavidalu. Pakartotinai garinant mišinį su druskos rūgštimi ir paskui šildant sausas liekanas 100—120° temper., visa silicio rūgštis virsta netirpia, gerai filtruojama medžiaga.

19. DEKANTAVIMAS IR FILTRAVIMAS

Dekantavimas ir filtravimas yra svarbiausieji analizinės praktikos metodai skystimams atskirti nuo pasidariusių nuosėdų.

Prieš atliekant dekantavimą, reikia leisti nuosėdoms gerai nusistoti ant indo dugno. Nuosėdoms nusistojus, skystimas atsargiai nupilamas, arba išsiurbiamas pipete ar sifonu (9 pav.). Jei yra reikalo perplauti nudekantuotos nuosėdos, tad jos suplakamos su vandeniu (eventualiai su kitu skystimu), paliekamos nusistoti, o po to nupilamas skaidrus skystimas. Esant reikalui, perplovimas kartojamas keletą kartų.

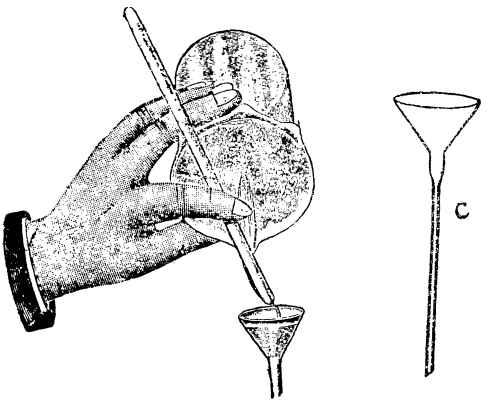


9 pav. Sifonas ir pipetė

Atliekant filtravimą, pilamas nuosėdų ir skystimo mišinys ant tam tikro koringo sluoksnio, kaip neklijuotas popierius, koringas por-

celianas, sukepusieji stiklo milteliai, asbestas ir t. t. Filtruojamas sluoksnis neturi praleisti kietos medžiagos gabalėlių, pro jį turi praeiti tik skystimas.

Labai dažnai dekantavimas ir filtravimas atliekamas kartu. Iš pradžių skystimą dekantuoja ant filtro, o paskui plauna nuosėdas pačiame inde (mėgintuvėlyje ar stiklinėje). Plaunamąjį skystimą nupila ant filtro ir po to perkelia (suplauna) visas nuosėdas ant filtro. Taip vykdoma atskyrimo operacija yra tuo patogi, kad nuosėdos perplaunamos, palyginti, greitai ir gerai.



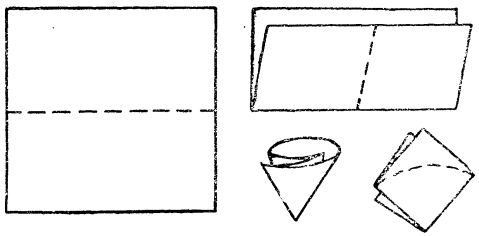
10 pav. Filtravimas

Filtruojamosios priemonės. Filtruojama dažniausiai pro popierinį filtrą, įdėtą į stiklinį piltuvėlį (10 pav.). Filtrui paruošti iš filtruojamojo popieriaus iškerpamas kvadratas, kurio ilgumas turi būti 1—2 cm mažesnis už dvigubą koštuvėlio konuso šoną. Tasai popierinis kvadratas sulenkiamas du kartu (11 pav.). Gauti sulankstyto kvadrato laisvieji kampai nukerpami pagal liniją. Po to vieną kvadratą atlenkus, gaunamas popierinis konusas, kuris ir įstatomas į s a u s ą piltuvėlį. Įstatytas filtras į patį piltuvėlio dugną, prilaikomas pirštu ir sušlapinamas destiliuotu vandeniu. Šlapias filtras turi būti gerai prisiglaudęs prie piltuvėlio sienelių. Pasitaikančios oro pūslelės išspaudžiamos pirštu. Filtro kraštai turi būti žemiau piltuvėlio kraštų per 5—10 mm. Piltuvėlį ir filtrą reikia parinkti tokio didumo, kad nuosėdos užimtų ne daugiau kaip pusę filtro. Reikia įsidėmėti, kad gerai filtruoja tik tinkamai paruoštas ir pritaikytas filtras. Filtruoti galima tik pro šlapią filtrą.

Jei filtrato pirmosios porcijos būna drumstos, reikia jas dar kartą pilti ant filtro. Aplamai, filtratas pilamas ant filtro, kol filtro akelės užanka ir užsikemša ir pagaliau nebepraleidžia smulkių kietos medžiagos dalelių.

Pastabos. Filtruojant alkoholinius ar eterinius tirpalus, filtras suvilgomas alkoholiu arba eteriu.

Patartina vartoti ypatingos formos piltuvėlius (10 c pav.), kuriuose konuso viršūnė yra šiek tiek smailesnė, kaklelis pradžioje susiaurintas ir gana ilgas ir baigiasi tiesiai nupiautu galu. Tokie piltuvėliai filtruoja 4—5 kartus greičiau, kaip paprastai vartojami, reikia tik, kad piltuvėlis, o ypač jo kaklelis, būtų gerai išvalytas nuo riebalų pėdsakų (chromo rūgšties mišiniu).



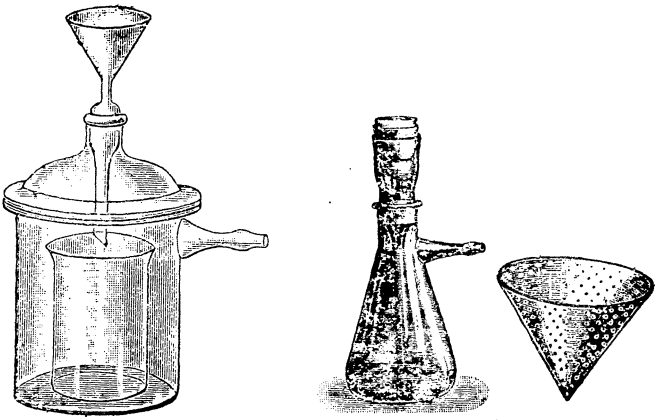
11 pav. Filtro paruošimas

Reikia turėti galvoje, kad karštas skystimas daug greičiau filtruojasi, kaip šaltas. Dėl to, kur tik galima, reikia filtruoti karštus mišinius.

Pagreitintas filtravimas. Kai kurių sulfidų ir hidroksidų filtravimas dažnai užtrunka labai ilgai. Filtravimui pagreitinti tokiais atvejais naudinga vartoti siurbiamoji stiklinė, t. y. filtruoti sumažintame spaudime (12 pav.). Kadangi čia vartojamas popierinis filtras gali lengvai suplyšti, tai į piltuvėlį įdedamas platininis skylėtas konusas. Reikia pabrėžti, kad popierinio filtro veikimas, kai dirbama su siurbiamąja stikline, duoda neblogų rezultatų tik tuomet, kai filtro popierius esti glaudžiausiai prispaustas prie piltuvėlio sienelių. Todėl, prieš filtravimą, reikia pritaikyti sausą filtrą prie piltuvėlio kiek galima geriau, paskui sušlapinti vandeniu ir gerai apspaudyti pirštais, kad tarp stiklo ir popieriaus nepasiliktų jokių protarpių ir pūslių. Kai filtras jau pritaikytas prie piltuvėlio, jisai pripilamas

pilnas vandens ir paleidžiamas siurblys. Atsiradus defektams, filtras taisomas iš naujo. Pradedama filtruoti tik per išbandytą filtrą.

Pastaba. Platininį konusą pakeičia vadinamasis u ž g r ū d i n t a s popierinis filtras. Filtras užgrūdinamas, pamerkiant



12 pav. Siurbiamoji stiklinė

jo smaigalį trumpam laikui į konc. azoto rūgštį ir gerai išplaunant, vandeniu.

Filtruojamieji tigliai. Filtruojant su siurbiamąja stikline, kartais būna labai pravartu vartoti porcelianinius arba stiklinius filtruojamuosius tiglius (12 pav.). Tie tigliai yra įvairaus tankumo.

20. NUOSĖDŲ PERPLOVIMAS

Nufiltruotose nuosėdose visuomet lieka tirpalo kartu su jame ištirpusiomis medžiagomis. Tuo būdu, nufiltruotose nuosėdose visuomet esti pašalinių priemaišų, kurios pašalinamos, perplaunant nuosėdas. Greičiau ir lengviau perplaunamos nudekantuotos nuosėdos, prieš jas perkeliant ant filtro. Plovimui reikia vartoti plaunamasis skystis mažais kiekiais ir,

kur tik galima, karštas. Labai svarbu, kad prieš pridedant naują skystimo porciją, anksčiau paimtoji būtų visai iš filtro ištekėjusi.

Nuosėdos perplaunamos dažnai ne grynu vandeniu, bet tam tikru tirpalu. Tirpalo pasirinkimas priklauso nuo nuosėdų rūšies.

Koloidinėms nuosėdoms perplauti vartojami elektrolito tirpalai. Dažnai tam reikalui imamas amonio nitrato — NH_4NO_3 tirpalas. Elektrolitai koaguliuoja koloidus ir neleidžia jiems ištirpti. Koloidinės nuosėdos plaunamos grynu vandeniu, gali visiškai ištirpti ir nusodinimo darbą paversti niekais.

Perplaunant nuosėdas, reikia atsižvelgti į tai, kad vadinamosios netirpios nuosėdos vis dėlto šiek tiek tirpsta plaunamajame skystime, todėl į plaunamąjį skystimą pridedama nuosėdų tirpumą mažinančių medžiagų. Pavyzdžiui, švino sulfato nuosėdos plaunamos praskiesta sieros rūgštimi, kurios sulfato jonas (bendras su nuosėdų ionu) mažina nuosėdų tirpumą (žr. 7 psk.). Švino ir stroncio sulfato nuosėdoms perplauti, labai tinka alkoholis, nes jame tų nuosėdų tirpumas yra labai mažas.

Baigiant nuosėdų plovimą, tenka kartais patikrinti, ar nuosėdos pakankamai perplautos. Šiuo reikalu suleidžiama paskutinė nuvarvėjusio (iš filtro) skystimo porcija su atitinkamu reagentu ir žiūrima, ar neatsiranda nuosėdų ar kitų žymių, rodančių dar nepakankamą perplovimą. Kai pašalintinosios priemaišos yra nelakios, perplovimas kontroliuojamas išgarinus kelis lašus paskutinės nuvarvėjusios porcijos ant tiglio dangtelio arba ant platininės skardos. Sausoms liekanoms čia neatsiradus, perplovimas laikomas baigtas.

Reikia pažymėti, kad kokybinėje analizėje toli gražu ne visuomet reikia gerai perplauti nuosėdas, nes ne visos pašalinės priemaišos trukdo tolimesnę darbo eigą.

Kartais nusodinimas ir nuosėdų perplovimas esti tikslingesnis, jei gerai nudekantuotos nuosėdos esti ištirpinamos ir antru kartu nusodinamos. Taip elgiamasi su nuosėdomis smar-

kiai adsorbuojančiomis kitas medžiagas. Pavyzdžiui, chromo hidroksidas labai smarkiai adsorbuoja cinko junginius, kurie atskiriami tik po kelių pakartotinų chromo hidroksido nusodinimų.

21. NUOSĖDŲ TIRPINIMAS

Nufiltruotas ir perplautas nuosėdas beveik visada tenka tirpinti. Tirpinimas atliekamas labai įvairiai.

(a) Pila tirpiklį tiesiog ant filtro. Nuvarvėjusį skystimą surenka ir vėl pila ant filtro. Tatai kartojama keletą sykių, jei norima mažu tirpiklio kiekiu ištirpinti kiek galima daugiau nuosėdų. Toksai metodas vartotinas, kai turima labai mažai nuosėdų, ar kai nuosėdos arba rūpimoji jų sudedamoji dalis lengvai ištirpsta.

(b) Ištiestas filtras su nuosėdomis dedamas į sausą lėkštelę taip, kad nuosėdos paliestų lėkštelę. Po to, drėgnas filtras prispaudžiamas sausu filtruojamuoju popierium. Netrukus nuosėdos prilimpa prie lėkštelės, ir filtro popierius nutraukiamas nuo nuosėdų. Atskirtos tokiu būdu nuosėdos veikiamos lėkštelėje atitinkamu tirpikliu.

(c) Ištiesia filtrą su nuosėdomis ant laikrodžio stiklelio ir nukrapšto nuosėdas stikline ar porcelianine mentele. Likusias ant filtro nuosėdas nuplauna plona vandens srovele (iš plovimo kolbos) į lėkštę ar stiklinę ir veikia atitinkamu tirpikliu. Jei nuosėdoms nuo filtro ar nuo mentelės nuplauti pavartojama daug vandens, tai prieš tirpinimą reikia nugarinti vandenį. Tatai daroma ypač tuo atveju, kai tirpiklis gali veikti nuosėdas tik būdamas koncentruotas.

(d) Kai nuosėdų yra labai maža, perkelia nuosėdas drauge su filtru į lėkštelę ir tenai veikia atitinkamu tirpikliu. Šis būdas visiškai netinka, jei iš tiriamųjų nuosėdų vėliau reikia išskirti metalų hidroksidus arba sulfidus. Mat, filtro medžiagos organiniai junginiai patenka į tirpalą ir trukdo minėtiems junginiams nusėsti.

22. LAŠŲ ANALIZĖ

Lašų metodo pavadinimas yra kilęs iš to, kad ionų identifikavimo reakcijos čia atliekamos suleidžiant tiriamojo tirpalo lašą su reagento lašu. Lašų reakcijos arba dėmių gavimas atliekamas dažniausiai ant filtruojamojo popieriaus, bet kartais ant porceliano arba stiklo. Ant filtruojamojo popieriaus gaunamos dėmės pasižymi savo spalvų įvairumu. Spalvotų dėmių atsiradimas remiasi spalvotų, netirpių junginių pasidarymu. Tų spalvotų junginių pasidarymas esti dažnai panaudojamas elementams identifikuoti ir makro analizėje. Tuo būdu tarp paprastosios kokybinės analizės ir lašų analizės principinio skirtumo nėra. Tačiau skirtumas atsiranda daugiausia reakcijų atlikimo technikoje.

Lašų analizės metodikos ir technikos galutinis tikslas yra identifikuoti bet kurį chemišką individą visų kitų individų akivaizdoje ir tuo būdu apsieiti be įprastinio nusodinimo, filtravimo ir perplovimo manipuliacijų, kurios yra būtinos atskiriant vienus individus nuo kitų. Tenka pasakyti, kad tokie identifikavimo būdai, aplenkiantieji kenkiančių medžiagų atskyrimą, nėra dar visiems ionams išdirbti.

Be to, kai kurie elementai, pvz. cinkas, kadmis, žemės šarminiai ir šarminiai metalai, spalvotų dėmių kaip ir negamina, todėl ir tiems elementams aptikti naudojantis lašų metodu, tenka nusodinti, filtruoti, perplauti ir t. t. Kadangi lašų analizėje turima reikalo su labai mažais tirpalų kiekiais, tai filtravimo ir perplovimo technika čia yra visai kitokia, kaip makro analizėje.

Aplamai, lašų metodas pasižymi reakcijų ryškumu ir jautrumu, užima kelis kartus mažiau laiko už paprastąją analizę, tenkinasi labai pigia ir paprasta aparatūra ir eikvoja nepaprastai mažus reagentų kiekius. Kita vertus, gaunamų spalvotų dėmių ir spalvų niuansų tinkamas panaudojimas reikalauja iš analitiko žymiai geresnio chemiškų individo savumų žinojimo, kaip paprastoje analizėje. Tik įgudęs ir sąmoningas analitikas sugeba pilnai pasisavinti lašų analizės metodus. Todėl lašų analizę studijuoti reikia tik tuomet, kai jau yra gerai susipažinta su paprastąja sisteminga analize.

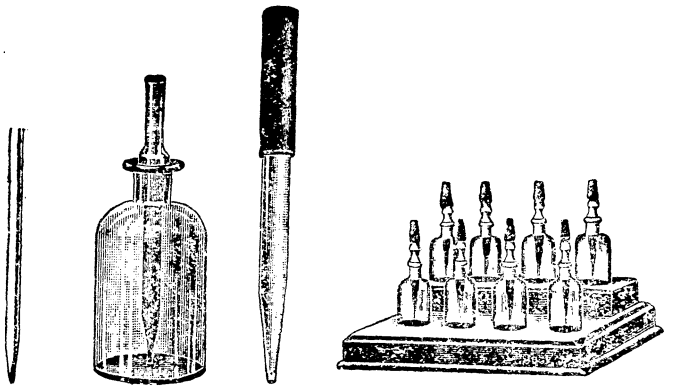
Lašų analizė ypatingai išbujojo Tarybų Sąjungoje N. A. Tananajevo mokyklos darbais. Tananajevas ir jo bendradarbiai tiek ištobulino lašų analizės techniką ir metodiką, kad net buvo galima išdirbti kokybinės analizės eigą šiuo pigiu, patogiu ir elegantišku metodu.

23. LAŠŲ ANALIZĖS TECHNIKA IR METODIKA

Lašų analizės aparatūra. Lašų analizėje tiriamajam skystimui, reagentui ir perplovimo skystimui paimti vartojami į kapiliarą ištempti stikliniai vamzdeliai (13 pav.). Vamzdelių diametras esti 2—3 mm, o ištemptų kapiliarų ilgiai padaromi tokie, kad jais būtų galima paimti 0,001—0,05 ml skystimo. Toksai kapiliaras, palietęs skystimą, savaime prisipildo, o prisi-

pildęs kapiliaras, palietęs filtruojamą popierių, vėl savaime atiduoda skystimą, sudarydamas šlapią dėmę. Dėmės didumas priklauso nuo skystimo kiekio, kuris savo ruožtu priklauso nuo kapiliaro ilgio ir diametro. Dėmės diametras esti 1—5 mm ir tik išskirtinais atvejais būna didesnis.

Kai skystimas dedamas ant stiklo ar ant porceliano, tai jisai išpučiamas (burna) iš kapiliaro. Jei reikia paimti didesnius skystimo kiekius, tai skystimas įsiurbiamas į kapiliarą burna, o vamzdelio antrasis galas uždaromas rodomuoju pirštu. Norint matuoti imamų skystimų tūrius, vartoja specialias mikro pipetes, bet ne savo gamintus kapiliarus.



13 pav. Lašų analizės reikmenys

Filtravimui vartojami kapiliarai daromi iš storesnių vamzdelių, be to, kapiliaro galas turi būti lygus.

Laše nusodintoms nuosėdoms maišyti vartojamos stiklinės lazdelės, kurių vienas galas yra nutemptas. Lazdelės ilgis esti apie 10 cm, o diametras apie 5 mm.

Daugelis nusodinimo operacijų atliekamos ant laikrodžio stiklo, kurį kartais reikia pašildyti. Dėl to ploni laikrodžių stiklai yra geresni (netrūksta) už storus. Juo daugiau įgaubti laikrodžių stiklai juo jie patogesni. Laikrodžių stiklais naudojamasi dažniausiai tuomet, kai nuosėdos esti baltos spalvos. Suprantama, kad neturint laikrodžio stiklo, galima naudotis kolbos šuke ar net paprastu stiklu.

Porceliano plokštelės vartojamos skystimams garinti ir ypač kaitinti, pvz., amonio druskas pašalinant. Tam reikalui geriau tinka įgaubtos plokštelės laikrodžio stiklo pavidalo. Ant porceliano (stiklo) plokštelės labai gerai matyti spalvotos nuosėdos. Vietoj specialios porceliano plokštelės galima vartoti porcelianinės lėkštelės šukė. Kai turima reikalo su baltomis nuosėdomis, tai pravartu turėti juodo ar tamsiai mėlyno (dažyta emalė) porceliano plokštelės.

Daugumas spalvotų reakcijų atliekamos filtruojamame popieriuje, dedant vienas ant kito reaguojančių skystimų lašus. Juo greičiau lašai susigeria į popierių ir juo mažiau išsiskleidžia, juo reakcija esti ryškesnė ir jautresnė. Todėl lašų reakcijoms geriausiai tinka purus, neplonas filtruojamasis popierius. Popieriaus forma gali būti bet kuri. Dažnai naudojami kuriuo nors reagentu įmirkyti sausi popierėliai. Prityrimas sako, kad iš anksto paruošti, atseit, reagentu įmirkyti popieriai nebūna geresni už naujai paruoštus, todėl visų dažniausiai popierius įmirkomas prieš pat atliekant reakciją.

Reikalingi reagentų tirpalai laikomi paprastai 5—10 ml bonkutėse, užkemšamose pritrintais kapiliarais (13 pav.). Kapiliarų platusis galas lieka atdaras ir esti uždengiamas rodomuoju pirštu arba turi užmautą užkimštu galu guminę žarnelę.

Plaunamoji kolba vartojama maža (50—100 ml). Vamzdelis vandeniui ištekėti turi būti ištemptas į kapiliarą, kad laisvai įeitų į skystimams imti kapiliarų platesniuosius galus. Tatai svarbu perplaunant kapiliarus.

Netirpiems junginiams suardyti (lydant) vartojami maži (0,5 ml) platinos tigliukai, lengvai padaromi iš platinos skardos.

Dėmių gavimas ant filtruojamo popieriaus. Iono identifikavimo sėkmingumas priklauso nuo tinkamo reakcijos atlikimo ant filtruojamo popieriaus. Todėl ryškioms, spalvotoms dėmėms gauti laikomasi tam tikrų taisyklių, kurių svarbiausios yra šios. Kapiliare turi būti tik tiek skystimo, kad po juo nebūtų pakibęs lašas. Lašas neturi kristi ant popieriaus, bet skystimas turi įsigerti į popierių tiesiog iš priglausto kapiliaro. Lašas turi nedaug teišsiplėsti popieriuje, todėl priglausto prie popieriaus kapiliaro nereikia laikyti, kol visas skystimas iš jo ištekės, bet tik tiek, kad būtų gauta 2—3 mm diametro didumo dėmė. Gavus reikiamo didumo dėmę kapiliaras staiga atitraukiamas nuo popieriaus. Reikia stengtis, kad nuo pirmojo lašo pasidaranti dėmė būtų apvali. Dedant antrąjį lašą į jau turimą dėmę, stengiamasi paliesti kapiliaru dėmės centrą. Kai tik antrasis skystimas pasklysta visoje dėmėje, kapiliaras greitai atimamas.

Antrojo skystimo kapiliaras visuomet šiek tiek užsiteršia, dėmę sudarančiu, pirmuoju skystimu, todėl antrasis kapiliaras, prieš įdedant atgal į reagentą, valomas. Tam tikslui likęs kapiliare skystimas išleidžiamas, priglaudus kapiliarą prie švaraus filtruojamo popieriaus. Ištekėdamas reagentas perplauna kapiliarą.

Kai reikia aptikti kurio nors elemento pėdsakus, tai tiriamojo tirpalo lašas su reagento lašu gali neparodyti ant popieriaus teigiamos reakcijos. Pavyzdžiui, uždėjus ant popieriaus tiriamojo tirpalo (Ni) ir dimetilglioksimo lašą gali neatsirasti raudona dėmė. Tokioms reakcijoms paryškinti dedama pakaitomis, kelis sykius, vienas ant kito maži tiriamojo tirpalo ir reagento kiekiai. Taip elgiantis, jau ir maži nikelio pėdsakai daros matomi rausvos dėmės pavidalu. Kai dedami pakaitomis keli reagento ir tiriamojo skystimo

sluoksniai, tai stengiamasi kiekvienu sykiu suvartoti minimalius skystimų kiekius. Čia reakcija daros ryškesnė dėl to, kad susidaro keli nuosėdų sluoksniai.

Kai tiriamajame tirpale esti tik viena rūpima medžiaga, arba kai kitos esančios medžiagos reakcijos sąlygomis negamina spalvotų junginių, tai reakcijos rezultate, paprastai, gaunama būdinga spalvota dėmė. Kai tiriamoje medžiagoje yra ir kitų ionų, duodančių spalvotus junginius, tai reakcijos rezultate stengiamasi gauti spalvotas žiedas. Pavyzdžiui, sidabras surandamas iš plytos raudonumo Ag_2CrO_4 dėmės. Bet jei drauge su Ag yra Pb, Cu ir kitų elementų, gaminančių spalvotus chromatus, tai sidabrui būdingos dėmės gauti nebegalima. Tokiu atveju daroma taip. Visų pirma dedamas ant popieriaus kalio chromato tirpalo lašas, o po to tiriamojo tirpalo lašas. Dabar ant pasidariusios dėmės dedamas amoniako tirpalo lašas. Švino chromatas amoniake netirpsta ir lieka kaip buvęs, o sidabro chromatas amoniake ištirpsta ir išsiplečia už buvusios dėmės ribų. Po to, visą dėmę suvilgius acto rūgštimi, atsiranda rudai raudonas Ag_2CrO_4 žiedas. Centre lieka geltona dėmė, nes $PbCrO_4$ netirpsta acto rūgštyje. Kitų metalų chromatai ištirpsta acto rūgštyje ir jų spalvos pranyksta.

Skystimų lašų pridėjimo eilė neretai turi didelės reikšmės reakcijų ryškumui. Pavyzdžiui, vario reakcija esti labai ryški, kai į tiriamo tirpalo lašą (dėmę) dedama benzidino acetato ir pagaliau kalio cianido tirpalo lašas (mėlyna dėmė). Bet kuria kita tvarka dedami lašai duoda žymiai mažiau ryškią reakciją, arba ir iš viso gali reakcija nepasireikšti. Dėl tos tatai priežasties reikia visuomet laikytis nurodytos reagentų pridėjimo eilės.

Lašų analizėje vartojami beveik visi tie patys reagentai, kaip ir makro analizėje su tuo tik skirtumu, kad dauguma lašų analizėje vartojamų reagentų esti sotūs druskų tirpalai.

Filtravimas ir perplovimas ant filtruojamojo popieriaus. Kai tiriamajame tirpale be rūpimų ionų yra ir kiti ionai, duodantieji su tuo pačiu reagentu vienodos spalvos dėmes, tai darosi neįmanoma panaudoti tokia identifikacijos reakcija. Pvz., Na_2S duoda juodą dėmę su švino ionais, bet tokią pat dėmę duoda ir Co, Ni, Cu ir kiti ionai. Todėl, kai yra suminėtų ionų, negalima aptikti švino natrio sulfidu. Kai kiti drauge esantieji ionai duoda kitos spalvos dėmes, tai sumažėja reakcijos ryškumas ir jautrumas, ir ji darosi mažai patikima. Spalvoti ionai nors ir nereaguoja su rūpimu reagentu, bet vis tiek duoda silpnai spalvotas dėmes ir taip pat mažina kitų ionų reakcijų jautrumą.

Tuo būdu atsiranda reikalas pašalinti kenkiančias reakcijai medžiagas. Kenksmingų medžiagų pašalinimas atliekamas nusodinant, perplaunant ir filtruojant. Kadangi tiriamosios medžiagos ir reagentų vartojami kiekiai yra čia labai maži, tai nusodinimo, filtravimo ir perplovimo manipuliacijos lašų analizėje yra visiškai kitokios negu paprastoje analizėje.

Tų manipuliacijų atlikimą ant popieriaus paaiškina pavyzdys, kai švinas aptinkamas, esant drauge kitiems antrosios analizinės kationų grupės ionams (žr. 62 psk.).

Ant filtruojamojo popieriaus deda prask. sieros rūgšties lašą. Kai rūgštis susigeria į popierių ir duoda šlapią dėmę, deda tiriamojo tirpalo lašą į tos dėmės vidurį. Ant tiriamojo skystimo uždeda dar prask. sieros rūgšties lašą. $PbSO_4$ nusėda, o kitų kationų tirpios druskos prasisunkia (prasifiltruoja). Kad visai pašalintų kitus kationus nuo švino sulfato nuosėdų, dėmės centrą paliečia kapiliaru, pripildytu prask. sieros rūgšties. Sieros rūgšties tirpalas sunkiasi į popierių ir perplauna švino sulfato nuosėdas, nunešdamas kitus kationus į išsiplėtusios dėmės kraštus. Po to dėmės centrą paliečia kapiliaru su vandeniu. Vanduo sunkiasi iš kapiliaro į popierių ir išplauna sieros rūgštį iš švino sulfato nuosėdų. Tokiu būdu dėmės centre lieka švino sulfato nuosėdos, sekančioje zonoje vanduo, o periferijoje buvusios priemaišos ir sieros rūgštis. Dabar suvilgę dėmę natrio sulfido tirpalu, gausime centre juodą PbS dėmę, apsuptą balta zona, o periferijoje — rudą įvairių sulfidų žiedą. Baltos zonos buvimas yra gero nuosėdų perplovimo įrodymas. Suprantama, kad, nesant švino, dėmės centras nepajuosta nuo natrio sulfido.

Filtravimas ir perplovimas ant laikrodžio stiklo. Kai kuriais atvejais negalima gauti būdingų spalvotų dėmių ant popieriaus ir tenka atskirti kenkiančias reakcijai medžiagas jas nusodinant, nufiltruojant nuosėdas ir perplaunant ant laikrodžio stiklo.

Nusodinant patartina pašildyti, nes šildomos nuosėdos sustambėja ir tampa geriau nufiltruojamos.

Filtruoti ant laikrodžio stiklo galima įvairiai, visų dažniausiai filtruojama taip. 2—3 mm filtruojamo popieriaus keturlinką juostelę suvilgo vandens lašeliu ir deda ant laikrodžio stiklo prie pat skystimo lašo su nuosėdomis. Filtravimo kapiliaru lengvai prispaudžia tą popieriaus juostelę ir pristumia prie skystimo su nuosėdomis. Siurbiant kapiliaru orą (burna), skystimas per popierių patenka į kapiliarą ir gali būti išpiltas ant kito stiklelio ar popieriaus, o nuosėdos lieka prie popierinės juostelės ant laikrodžio stiklo.

Nuosėdas perplaudami, apipila jas 1—2 ml vandens. Smailiu stiklinės lazdelės galu judina popieriaus juostelę, kad atsiskirtų nuo jos nuosėdos. Po to popierių ištraukia iš skystimo ant stiklelio krašto. Skystimą pašildo (jei paimtas šaltas vanduo), o stiklelį sukioja, kad nuosėdos nusėstų į dugną. Paskui skystimą nusiurbia kapiliaru. Kapiliarą vadžioja aplink nuosėdas, kad jos laikytųsi centre. Kai belieka mažai skystimo ir nuosėdos ima skverbtis į kapiliarą, tai nuo stiklelio krašto pristumia prie likusio skystimo filtruojamojo popieriaus juostelę ir per ją susiurbia skystimą, kaip filtravimo atveju.

Garinimas, džiovinimas. Garinama ir džiovinama ant vandens vonios, kurią atstoja porceliano lėkštelė, uždengta laikrodžio stiklu.

Veikimas garais. Daugelį lašų reakcijų tenka atlikti ant filtruojamo popieriaus, dedant kelis lašus vienas ant kito. Tokiu atveju dėmė labai išsiplečia ir labai sumažėja nudažymo intensyvumas. Dėl to darosi neįmanoma aptikti mažus medžiagos kiekius. Kai vartojami reagentai yra lakios medžiagos, pvz. HCl, NH_3, Br, CH_3 COOH ir kiti, tai neimama reagento tirpalo lašai, bet tiriamoji dėmė laikoma reagento garuose. Atliekant aliuminio identifikacijos reakciją su alizarinu, tiriamojo tirpalo lašas dedamas ant popieriaus ir popieriaus juostelė dedama ant atkimštos amoniako bonkutės. Amoniako garai reaguoja su šlapioje dėmėje esančiais aliuminio ionais ir sudaro $Al(OH)_3$, kuris su alizarinu duoda spalvotą laką.

III. PARUOŠIAMASIS MEDŽIAGOS IŠTYRIMAS

24. BENDROSIOS PASTABOS

Prieš pradedant sistemingą analizę, reikalinga atlikti paruošiamuosius tiriamosios medžiagos bandymus. Tiesa, paruošiamųjų bandymų reikalingumas atkrinta tada, kai tiriamoji medžiaga turima mažais kiekiais arba tirpalo pavidale, o visais tais atvejais, kai dirbamas atsakingas kokybinės analizės darbas, turint pakankamą tiriamosios medžiagos kiekį, paruošiamieji bandymai yra būtini.

Paruošiamasis medžiagos ištyrimas stipriai ugdo pastabumą ir „chemiškąjį jausmą" net ir labai prityrusio chemiko.

Paruošiamieji bandymai yra tai vadinamos s a u s o s r e a k c i j o s. Pasinaudojant jomis, galima pažinti ir surasti daugelis kationų ir anionų (neorganinių) ir pavyksta konstatuoti kai kurie palaidi elementai ir organiniai junginiai.

Tuo būdu paruošiamasis ištyrimas gali duoti svarbių nurodymų tiriamajai medžiagai charakterizuoti. Remiantis šiais nurodymais, galima parinkti tinkamiausią analizės eigą, o taip pat imtis priemonių kenksmingoms, analizės eigą trukdančioms, medžiagoms pašalinti. Pavyzdžiui, kai tiriamojoje medžiagoje yra organinių junginių, tokių kaip cukrus, vynuogių rūgštis ir kt., negalima nusodinti kai kurių metalų hidroksidų, karbonatų ir t. t. Vadinasi, nežinant, kad tiriamojoje medžiagoje yra organinių medžiagų, sisteminga analizė gali duoti netikrų rezultatų.

Tokie tai sumetimai ir kalba už paruošiamųjų bandymų reikalingumą.

25. REAKCIJOS KAITINAMAJAME VAMZDELYJE

Bandymai čia atliekami sunkiai lydomo stiklo vamzdelyje arba 6—8 cm ilgio ir 0,5—0,8 cm diametro mėgintuvėlyje. Mažą tiriamosios medžiagos kiekį įdeda į patį vamzdelio dugną. Prie vamzdelio šonų prikibusią medžiagą nuvalo filtruojamuoju popierium. Vamzdelį laiko beveik horizontaliai ir atsargiai kaitina maža liepsna. Jei atsiranda vandens kondensatas, tiria jį lakmaus popierėliu. Nustojus darytis vandens kondensatui, vanduo nuvalomas filtruojamuoju popierium ir pradedama smarkiau kaitinti.

Kai vandens kondensato pasidaro mažai, tad jis esti, paprastai, nuo higroskopinio vandens (drėgmės).

Esant daug vandens kondensato, jis gali būti kristalizacinis arba konstitucinis, atsiradęs iš tokių, sakysim, reakcijų:

$$CuSO_4 . 5H_2O = CuSO_4 + 5H_2O \quad \text{(kristalizacinis)};$$

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O \quad \text{(konstitucinis)}.$$

Tiriant kondensatą lakmaus popierėliu, popierėlio pamėlynavimas reiškia NH_3, atsiradusį iš amonio druskų; popierėlio paraudonavimas reiškia HCl, HNO_3 arba kitokias rūgštis.

Atsiradęs šaltoje vamzdelio vietoje baltas sublimatas gali būti $HgCl_2$ (lengvai lydomas), Hg_2Cl_2 (nelydomas), As_2O_3 (pastebima blizgančių kristalų), Sb_2O_3 (sublimuojasi tik labai aukštoje temperatūroje), NH_4Cl, NH_2HgCl, Hg_2Br_2, SeO_2 ir kai kurios kitos medžiagos.

Pilkas ar juodas sublimatas trinamas virsta Hg baltais lašeliais.

Geltonas sublimatas trinamas stikline lazdele virsta raudonu HgJ_2.

Geltonas sublimatas kartu su geltonais ar rusvais lašeliais yra siera, pasidariusi iš polisulfidų, tiosulfatų ar palaidos sieros.

Tamsus blizgąs sublimatas esti arsenas, pasidaręs iš metalų arsenidų, sakysime $NiAs_2$, ar palaido arseno.

Geltonas sublimatas esti As_2S_3.

Tamsus sublimatas esti HgS,J. Kartu su jodo sublimatu eina ir jo violetiniai garai.

Juodas, iš kraštų rausvas sublimatas esti palaido seleno (savotiškai kvepia).

Dujų atsipalaidavimas. Atsipalaiduojančios be spalvos ir be kvapo dujos gali būti O_2, CO_2 ir CO. Deguonis pasidaro iš chloratų, nitratų, peroksidų ir tauriųjų metalų oksidų (HgO, Ag_2O). Kad esama didesnių deguonies kiekių, įrodoma rūkstančia balanėle, kuri užsiliepsnoja. Maži deguonies kiekiai pažįstami iš pridėtos druskos rūgšties, kuri čia atpalaiduoja chlorą (savotiškas kvapas). Anglies dioksidas pasidaro iš oksalatų ir kitų orga-

ninių junginių, be to, iš hidrokarbonatų ir kai kurių karbonatų. CO_2 pažįstamas iš kalcio hidroksido tirpalo drumstimosi ($CaCO_3$). Anglies monoksidas pasidaro iš oksalatų ir kitų organinių junginių. Jisai dega melsva liepsna.

Atsipalaiduojančios be spalvos, bet aštraus kvapo dujos gali būti NH_3, SO_2, H_2S, $(CN)_2$ ir degėsių (prisvilimo) kvapas. Amoniakas pasidaro iš įvairių amonio druskų ir taip pat iš cianidų bei rodanidų, esant šarmų ar sodos. Amoniakas pažįstamas iš raudono lakmaus popierėlio pamėlynavimo. Sieros dioksidas pasidaro iš hidrosulfitų, tiosulfatų ir iš sulfatų ir sulfidų mišinio. SO_2 nudažo mėlyną lakmų raudonai ir taip pat nudažo žalsvai mėlynai popierėlį, suvilgytą praskiestu $FeCl_3$ ir $K_3Fe(CN)_6$ tirpalu.

Pastaba. Smarkiai kaitinant sunkiųjų metalų sulfatus gali atsipalaiduoti SO_3, kuris mėlyną lakmaus popierėlį nudažo raudonai.

Sieros vandenilis pasidaro iš kai kurių sulfidų. Jisai pažįstamas iš biauraus kvapo ir iš to, kad švino acetatu suvilgytas popierėlis pajuosta.

Cianas (stiprus nuodas!) pasidaro iš cianidų. Jisai dega rusva liepsna.

Prisvilimo kvapas atsiranda iš organinių medžiagų. Kartu su tuo atsiranda mėgintuvėlio dugne juodų liekanų.

Pastaba. Juoda kaitinamos medžiagos spalva gali pasireikšti nuo vario, nikelio, kobalto ir kai kurių kitų metalų oksidų, pasidarančių skylant tų metalų druskoms.

Spalvos pakitimas. Čia galimi du atvejai, būtent: kaitinamoji medžiaga gali pakeisti spalvą laikinai arba visam laikui.

12 lent. **Laikinis spalvos pakitimas kaitinant**

Karšta	Ataušinta	Medžiaga
Geltona	Balta	ZnO
Geltonai rusva	Baltai gelsva	SnO_2
Rusvai raudona	Gelsva	Bi_2O_3
Juoda	Raudona	HgO
Šviesiai raudona	Juoda	HgS
Tamsiai pilka	Raudona	Fe_2O_3
Rusva	Rusvai geltona	CdO

13 lent. **Pastovus spalvos pakitimas kaitinant**

Hidratuotos druskos — $MX_2 . nH_2O$, $MX_3 . nH_2O$ pirminė spalva	Bevandenės druskos — MX_2, MX_3 spalva	Medžiaga
Žalsvai mėlyna	Rusva	Vario chloridas
Mėlyna	Balta	Vario sulfatas
Violetinė	Žalia	Chromo (III) druskos
Žalia arba melsvai žalia	Balta	Geležies (II) druskos
Raudonai geltona	Juoda	„ (III) chloridas
Šviesiai violetinė	Gelsva	„ alūnas
Žalia	Geltona	Nikelio (II) druskos
Melsvai raudona	Mėlyna	Kobalto (II) chloridas
Raudona	Šviesiai violetinė	„ „ sulfatas
Raudona	Nuo melsvai raudonos iki violetinės (skystis)	„ „ nitratas

Pastaba. Kristalizacinio vandens atskilimas dažnai vyksta kartu su pačios druskos skilimu. Lieka oksidai arba oksidruskės, o rūgštys kartu su jos skilimo produktais išlekia su vandeniu.

Reakcijos su $KHSO_4$ arba su konc. H_2SO_4. Į mažą, sausą, paprastą stiklo mėgintuvėlį įdeda kieto kalio hidrosulfato ir po to įberia truputį tiriamosios medžiagos. Vietoj kalio hidrosulfato galima imti 1—2 ml konc. sieros rūgšties, tik tąsyk pirma įdedama tiriamoji medžiaga, o po to pilama rūgštis. Taip paruoštą mėgintuvėlį šildo ir tiria atsipalaiduojančias dujas.

Pastaba. Šildomas kalio hidrosulfatas atskelia sieros trioksido, kuris veikia, kaip konc. sieros rūgštis. Aukštoje temperatūroje SO_3 ima lėkti iš mėgintuvėlio.

Kai atsipalaiduojančios dujos yra bespalvės, jose gali būti CO_2, CO, SO_2, H_2S, HCl, HBr, HCN ir CH_3COOH.

Anglies dioksidas, monoksidas, sieros dioksidas ir sieros vandenilis pasidaro iš tų pačių junginių, kaip kaitinant sausą medžiagą vamzdelyje. Tos medžiagos pažįstamos ten aprašytais būdais (žr. aukščiau). Anglies dioksidą patogu konstatuoti, kaip 14 pav. pavaizduota. Šildomasis mėgintuvėlis A susiaurinamas ir jo susiaurintasai galas įleidžiamas į kitą mėgintuvėlį su kalcio hidroksido tirpalu. Kalcio hidroksido tirpalo sudrumstimas parodo atsipalaiduojantį CO_2 (žr. 70 psk.):

14 pav. CO_2 identifikavimas

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Reikia žinoti, kad sieros dioksidas sakytose sąlygose taip pat gali pagaminti drumstumą ($CaSO_3$).

Chloro ir fluoro vandeniliai pažįstami iš aštraus kvapo, lakmaus paraudonavimo ir jų rūkimo ore.

Hidrocianidas atsiranda iš cianidų ir pažįstamas iš karčiųjų migdolų specifinio kvapo (atsargiai uostyti — labai stiprus nuodas!).

Acto rūgštis pasidaro iš acetatų. Ji pažįstama iš specifinio kvapo. Dar geriau ją pažinti pridėjus kelis lašus alkoholio ir pavirinus. Tuomet pasidaro malonus etilo acetato — $CH_3CO_2C_2H_5$ kvapas.

Kai atsipalaiduojančios dujos esti spalvotos, jose gali būti:

NO_2 — iš nitratų ir nitritų (rusvos spalvos);

Br_2 — iš bromidų (raudonai rusvos spalvos);

J_2 — iš jodidų (violetinės spalvos);

ClO_2 — iš chloratų (geltonos spalvos, smarkiai sprogsta), sprogimui (nelaimei) išvengti imama mažai tiriamosios medžiagos;

Cl_2 — iš hipochloritų ir, esant oksidatorių, iš chloridų.

26. LIEPSNOS NUDAŽYMO REAKCIJOS

Dažniausiai laboratorijose naudojamasi dujų degiklio liepsna. Sureguliavus degiklyje tinkamą oro pritekėjimą, gaunama beveik bespalvė liepsna, kuri suskirstoma į dvi svarbiausias zonas, būtent: į vidujinę, arba redukuojančią, ir laukutinę, arba oksiduojančią. Skirtinguose liepsnos taškuose yra labai nevienodos temperatūros. Atskirų degiklio liepsnos taškų temperatūra priklausomai nuo degiklio sistemos ir vartojamųjų dujų gali svyruoti 500°—2000° ribose.

Liepsnos nudažymo reakcija atliekama su magnezijos lazdele arba su platinos viela, įlydyta į stiklinį vamzdelį. Prieš atliekant bandymą, reikia įsitikinti, kad magnezijos lazdelė ar platinos viela yra švarios ir pačios nedažo liepsnos. Tuo tikslu jos suvilgomos druskos rūgštimi ir įnešamos į bespalvę liepsną. Jei bandomoji lazdelė, ar viela dažo liepsną, tai ji pakartotinai kaitinama ir vilgoma druskos rūgštimi, kol nustoja dažyti. Po to lazdelė ir viela suvilgoma tiriamuoju tirpalu arba imama sausa tiriamoji medžiaga, suvilgoma konc. druskos rūgštimi ir įnešama į bespalvės (silpnai melsvos) liepsnos apatinę dalį ir netrukus perkeliama į aukščiausios temperatūros viršutinę dalį.

Liepsną stebi visą laiką, kol tik ji esti spalvota. Po to pakartoja mėginimą su nauja tiriamosios medžiagos porcija. Kilus abejonėms arba esant reikalui palyginti, atliekama reakcija su žinoma gryna medžiaga.

Esant reikalui, vartojami šviesos filtrai: indigo prizmė arba kobalto mėlynas stiklas.

Charakteringas liepsnos nudažymas atsiranda:

esant natriui, patvarus geltonas;
„ kaliui, violetinis;
„ ličiui, ne labai patvarus karmino — raudonas;
„ stronciui, gana patvarus karmino — raudonas;
„ kalciui, rausvai rudos spalvos;
„ bariui, gana patvarus gelsvai žalias;
„ manganui, nepatvarus geltonai žalsvas;
„ variui, ryškiai žalias arba melsvas;
„ švinui, ne labai patvarus melsvas;
„ arsenui, „ „ „ „ ;
„ stibiui, „ „ „ „ .

Pastaba. Liepsnos nudažymo patvarumas priklauso nuo elemento prigimties, kiekio, junginio lakumo ir liepsnos temperatūros. Kai kurios nelakios druskos kaip $BaSO_4$ gali visai nenudažyti liepsnos. Tokias medžiagas reikia iš pradžių redukuoti, laikant redukuojančioje liepsnoje (BaS), o po to sùvilgyti druskos rūgštimi ($BaCl_2$). Taip paruošta medžiaga jau nudažo liepsną.

Violetinį kalio nudažymą užstoja geltonas natrio nudažymas. Žiūrint per kobalto stiklą arba per indigo sluoksnį, kalio nudažymas atrodo violetiškai raudonas. Geltona natrio spalva nepraeina pro sakytus filtrus ir nebeužstoja kalio spalvos.

Geltonas nudažymas yra labai būdingas natriui, bet žymesni natrio kiekiai esti tik tuomet, kai nudažymas ilgiau išsilaiko. Trumpai trunkantį nudažymą duoda net pėdsakai natrio.

Esant stronciui kartu su ličiu, stroncis pažįstamas iš ilgiau trunkančio nudažymo. Pridėjus bario chlorido, stroncio nudažymas išnyksta, o ličio pasilieka.

Kalcio nudažymas (plytos raudonumo) yra neryškus, ypač kai dar yra stroncio. Aplamai, kalcio nudažymas yra nepatvarus, jis pasireiškia trumpais žybtelėjimais, kurie pasikartoja suvilgius lazdelę konc. druskos rūgštimi.

Kai nudažymas yra pilkai mėlynas, galima manyti esant vario chloridą, o kai nudažymas yra ryškiai mėlynas, reikia manyti esant seleną.

Spektrinė analizė. Paprastas liepsnos nudažymas, ypač tiriant įvairius mišinius, negali duoti tikrų nurodymų apie medžiagos sudėtį. Tokiu atveju naudojamasi spektrine analize.

Baltos šviesos spindulys eidamas pro stiklinę prizmę, lūžta ir susiskaido į vaivorykštės arba spektro spalvas. Visų mažiausiai lūžta raudoni, o visų daugiausia — violetiniai spinduliai. Pastatytame už prizmės ekrane spektro spalvos neatsiriboja vienos nuo kitų, bet iš lėto pereina vienos į kitas. Tokį i š t i s i n į spektrą duoda visos įkaitusios kietos ir skystos medžiagos.

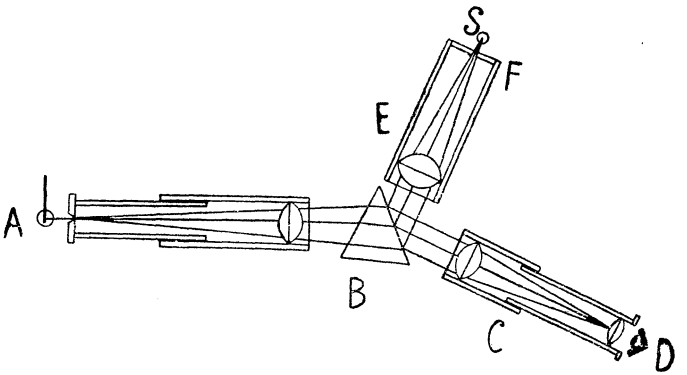
Įkaitusios dujos ir garai duoda ne ištisinį, bet kiekvienam elementui būdingą linijų spektrą. Be to, linijų padėtis spektre, t. y. linijų šviesos bangų ilgiai, yra visados tie patys. Tuo būdu iš matomų arba nufotografuotų (nematomoje spektro dalyje) spektro linijų galima spręsti apie įkaitusias dujas sudarančius elementus. Tiriamos medžiagos įkaitinamos ir paverčiamos dujomis, kaitinant bespalve degiklio liepsna truputį tiriamos medžiagos, paimtos ant platininės vielelės. Kadangi ne visos medžiagos tokiomis sąlygomis virsta garais, tai dažnai naudojamasi elektros kibirkštimis, kuriose visi elementai virsta garais. Tam tikslui ant platinos vielų užmauna medžio anglies konusus, įmirkytus tiriamuoju tirpalu. Šokant kibirkštims (įjungiamas induktorius) tarp tokių anglies gabaliukų, gaunami tiriamųjų medžiagų spektrai.

Šalia liepsnos ir kibirkščių spektrų dažnai naudojamasi ir a b s o r b c i j o s spektrais. Mat, einant baltai šviesai tirpalu arba dujomis, absorbuojami kai kurie spinduliai ir spektre gaunamos kiekvienai medžiagai būdingos tamsios juostos.

Spektroskopo schemą duoda 15 pav. Ties A įkaitusios medžiagos skleidžiami spinduliai patenka į prizmę B. Prizmėje lūžta ir pro vamzdį C patenka į stebėtojo akį D. Šviesos spindulys iš šviesos šaltinio S nušviečia skalę (bangų ilgiai) F, eina vamzdžiu E, atsispindi nuo prizmės šono ir patenka į stebėtojo akį drauge su matomu spektru. Tuo būdu stebėtojas tuo pačiu laiku mato spektro linijas ir jų bangų ilgius.

Tiriant spektrus, dažnai orientuojamasi pagal beveik visada pasitaikančią geltoną natrio liniją (5893 Å).

Jei natrio linija yra neryški, tad į tiriamąją medžiagą prideda trupučiuką natrio druskos.



15 pav. Spektroskopas

Kai kuriems metalams būdingos spektro linijos taip atrodo:

Kalcis turi kairiajame Na-linijos šone raudoną liniją (6220 Å) ir dešiniajame šone tokiame pat atokume žalią liniją (5550 Å).

Stroncis turi daug raudonų linijų, vieną ryškią oranžinę liniją (6020 Å) arti natrio linijos ir kitoje natrio linijos pusėje — mėlyną liniją (4610 Å).

Litis turi kairiajame natrio linijos šone vieną raudoną liniją (6708 Å).

Baris turi keletą žalių linijų (5540—5100 Å) natrio linijos dešiniajame šone.

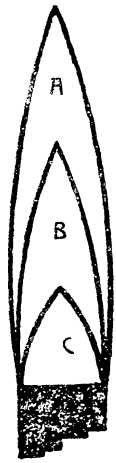
Kalis turi natrio linijos kairiajame šone vieną raudoną liniją (7682 Å), ji yra toliau nuo natrio linijos, kaip atitinkama ličio linija. Labai aukštoje temperatūroje kalis turi dar ir violetinę liniją (4045 Å).

27. PERLŲ, ARBA STIKLELIŲ, REAKCIJOS

Visos liepsnos reakcijos atliekamos bespalvėje dujų degiklio liepsnoje (16 pav.). Dujų degiklio liepsna susideda iš trijų zonų, būtent: nesudegusių dujų žemiausios temperatūros zona C, degančių dujų vidutinės tempe-

ratūros, redukcijos zona B ir sudegusių dujų, aukščiausios temperatūros, oksidacijos zona A. Tuo būdu kaitinama medžiaga zonoje A — oksiduojasi, zonoje B redukuojasi, o zonoje C — ataušta.

Metalų oksidai aukštoje temperatūroje tirpsta natrio amonio hidrofosfate ir borakse gamindami spalvotus junginius. Labai dažnai tų junginių spalvos oksidacijos liepsnoje esti vienokios, o redukcijos liepsnoje — kitokios. Tatai ir panaudojama stiklelių, arba perlų, reakcijose. Natrio amonio hidrofosfato ir borakso stikleliai stebimi šalti ir karšti, nes jų spalvos priklauso nuo temperatūros.



16 pav. Degiklio liepsna

Natrio amonio hidrofosfatas — $NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$ dažnai vadinamas „fosforo“ druska.

Stiklelių paruošimas. Įkaitinta magnezijos lazdele arba platinos viela paliečia kietą natrio amonio hidrofosfatą — $NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$ ir sulydo prilipusią druską degiklio liepsnoje. Pasidaro bespalvis permatomas stiklelis — perlas. Gerų rezultatų pasiekiama tik su labai mažu stikleliu. Taip paruoštu karštu stikleliu paliečia tiriamąją medžiagą ir kaitina oksidacijos liepsnoje, kol pasidaro vienodai permatomas stiklelis. Taip pagamintas stiklelis vadinamas oksidacijos stikleliu.

Oksidacijos stiklelį toliau kaitina redukcijos liepsnoje ir aušo vidujiniame liepsnos konuse. Taip pagamintas stiklelis vadinamas redukcijos stikleliu.

14 lent. **Fosforo druskos stiklelių spalvos**

Oksidacijos stiklelis		Redukcijos stiklelis		Elementas
Karštas	Šaltas	Karštas	Šaltas	
Negrynai žalias	Žalias	Rausvai žalias	Žalias	Cr
Violetinis		Bespalvis		Mn
Mėlynas		Mėlynas		Co
Žalias	Mėlynai žal.	Bespalvis	Raudonai rusvas	Cu
Rausvai rusvas	Geltonas	Rausvas iki geltono		Ni
Geltonai raudon.	Rusvas	Geltonai raudon	Geltonai rusvas	Fe
Palieka griaučių		Palieka griaučių		SiO_2, SnO_2
Gelsvas	Bespalvis	Rusvai žalias	Žalias	Mo
Tamsiai gelton.	Geltonas	Rusvas	Žalias	V
Gelsvas	Bespalvis	Geltonas	Violetinis	Ti
„	„	Žalias	Mėlynas	W
Geltonas	Geltonai žal.	„	Žalias	U

Stiklelių reakcijos mechanizmas. Kaitinant natrio amonio hidrofosfatą, išlekia vanduo ir amoniakas ir lieka natrio metafosfatas skaidraus, bespalvio stiklelio pavidalu:

$$NaNH_4HPO_4 \rightarrow H_2O + NH_3 + NaPO_3.$$

Tokiame stiklelyje tirpsta metalų oksidai, pasidarantieji skylant kaitinamoms metalų druskoms. Metalų oksidai gamina mišrius ortofosfatus:

$$NaPO_3 + CuO \rightarrow NaCuPO_4.$$

Redukcijos liepsnoje kai kurių metalų oksidai arba fosfatai redukuojasi iki palaido metalo ar iki žemesnio oksido, ir stiklelio spalva pasikeičia. Tam tikrais atvejais išsiskyręs metalas padaro stiklelį nepermatomą. Norėdami stipriau redukuoti stiklelio medžiagas, prideda staniolio (plono Sn popieriaus) arba $FeSO_4$.

Silicio rūgšties „griaučiai (skeletas)". Silicio dioksidas — SiO_2 neištirpsta natrio metafosfato stiklelyje ir pasilieka vadinamųjų „griaučių (skeleto)" pavidalu. Kai tiriamoje medžiagoje yra silikatų, tai jų metalų oksidai susijungia su natrio metafosfatu, o silicio dioksidas sudaro kalbamąjį „skeletą":

$$MgSiO_3 + NaPO_3 = NaMgPO_4 + SiO_2.$$

Įsidėmėtina, kad silicio rūgšties skeleto reakcijai siliciui rasti netinka magnezijos lazdelė; čia reikia vartoti platinos vielą.

Borakso stikleliai. Sulydytas boraksas — $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ taip pat gali tirpinti metalų oksidus:

$$Na_2B_4O_7 + CuO = Cu(BO_2)_2 + 2NaBO_2.$$
$$NaBO_2 + CuO = NaCuBO_3.$$

Tokiu būdu pasidaro oksidacijos ir redukcijos stikleliai, kaip ir fosfatų atveju (15 lent.).

15 lent. **Borakso stiklelių spalvos**

Oksidacijos stiklelis		Redukcijos stiklelis		Elementas
Karštas	Šaltas	Karštas	Šaltas	
Rusvas-raudonas	Žalias	Žalias	Žalias	Cr
Violetinis	Raudonai viol.	Bespalvis	Bespalvis	Mn
Mėlynas	Mėlynas	Mėlynas	Mėlynas	Co
Žalias	Žalsvai mėlyn.	Bespalvis	Raudonai rusvas	Cu
Violetinis	Raudonai rusv.	Bespalvis arba pilkas		Ni
Geltonai raudon.	Geltonas	Žalsvas	Žalsvas	Fe
Gelsvas	Bespalvis	Rusvas	Rusvas	Mo
„	„	Gelsvai rusvas	Gelsvai rusvas	Ti
„	Gelsvas	Rusvas	Šviesiai žalias	V
Geltonas	Bespalvis	Geltonas	Rusvai geltonas	W
Gelsvai raudon.	Gelsvas	Žalias	Žalias	U

Pastabos. Borakso stiklelis netinka silicio rūgšties „skeletui" pagaminti, nes silicio dioksidas atima metalų oksidus iš boratų ir sudaro permatomą silikato stiklelį.

Borakso stiklelio reakcijos su metalų oksidais yra kartais jautresnės, kaip atitinkamos fosfatų reakcijos.

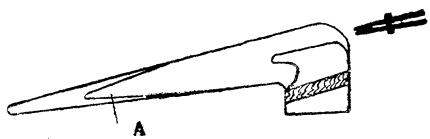
Kai turima metalų junginių mišinys, stiklelių reakcijomis negalima naudotis, nes vieno metalo spalva dažnai užstoja kito metalo spalvą. Ypač kenkia čia arseno junginiai, taigi, prieš pradedant stiklelio reakciją, juos reikia gerai išdeginti pučiamojo vamzdelio liepsnoje.

28. REAKCIJOS PUČIAMOJO VAMZDELIO LIEPSNOJE

Reakcijoms su pučiamuoju vamzdeliu vartoja specialius metalinius degiklius, maitinamus parafinu, stearinu arba pagaliau paprastu aliejumi. Degiklio knatas turi būti platus ir įžulniai nukirptas.

Kalbamoms reakcijoms galima vartoti ir paprasta spiritinė lemputė, pripildyta alkoholio ir terpentino mišinio. Čia tinka ir stora žvakė, tik žvakės knatas turi būti nulenktas į šoną.

Aplamai, svarbu, kad vartojamas čia degiklis duotų šviečiančią liepsną. Pasinaudodami tokiu degikliu ir pučiamuoju vamzdeliu, gauna tai redukcijos, tai oksidacijos liepsną.



17 pav. Redukcijos liepsna

Redukcijos liepsnai gauti pučiamojo vamzdelio galą priartina prie liepsnos truputį aukščiau už knatą, ir nestipriai pučia (17 pav.). Pūsti reikia tik tiek, kad nukryptų liepsna. Redukcijos objektas (ant anglies) reikia visai apgaubti šviečiančiąja liepsna ir tuo izoliuoti nuo oro. Pučiamojo vamzdelio redukcijos liepsnos temperatūra nėra labai aukšta. Stipriausiai redukuoja liepsnos vieta ties A.

18 pav. Oksidacijos liepsna

Oksidacijos liepsnai pagaminti pučiamojo vamzdelio galą įveda giliai į liepsną, laikydami jį tik 2—3 mm aukščiau už knatą. Pučia gana smarkiai, kad gautų ilgą liepsną (18 pav.). Šios liepsnos oksidacijos zona turi būti melsvos spalvos ir joje neturi būti geltonų dryžių ir šviečiančių anglies dalelių. Stipriausia oksidacija vyksta ties A, o aukščiausia temperatūra esti ties B.

Dirbant su pučiamuoju vamzdeliu, reikia į jį pūsti ne plaučiais, bet burnos raumenimis ir tuo metu kvėpuoti nosim. Pūsti reikia be pertraukos, nes pertraukos metu reaguojanti medžiaga gali nepageidaujamai pakitėti.

Bandymų atlikimas. Tiriamoji medžiaga dedama ant sausos medžio anglies gabalo į tam tyčia padarytą duobelę. Duobelė turi būti netoli nuo krašto. Kaitinimo metu anglis laikoma kiek įžulniai.

Tiriamoji medžiaga turi būti smulkiai sutrinta. Jei yra pavojaus, kad medžiagos milteliai dėl lengvumo, pučiant gali išsisklaidyti, jie suvilgomi vandeniu.

Iš pradžių medžiaga kaitinama oksiduojančioje liepsnoje ir stebima ar nesprogi̇nėja (nitratai, chloratai, bromatai, jodatai) ir ar nepasidaro ant anglies inkrustacijos. Be to, stebi atsipalaiduojančius garus ir medžiagos išvaizdą jai įkaitus ir ataušus.

Palaidiems metalams ir kitiems redukcijos produktams gauti medžiaga kaitinama redukcijos liepsnoje. Redukavimui palengvinti tiriamoji medžiaga sumaišoma su 3—4 dalimis bevandenės sodos, gerai sutrinama ir tik po to veikiama redukcijos liepsna. Kai redukcijos reakcija vyksta ypatingai sunkiai, tad, be sodos, įmaišo dar natrio formiato, kalio oksalato ar kalio cianido ir tik po to veikia liepsna. Palaidi metalai čia pasidaro, paprastai, metalų grūdelių — ašarėlių pavidalo.

Reakcijos oksidacijos liepsnoje. Jei yra nitratų, chloratų, perchloratų, permanganatų, persulfatų, tiriamoji medžiaga pykštelia.

Jei yra arseno, atsiranda ant anglies balta inkrustacija (As_2O_3) tolokai nuo reakcijos vietos. Ji yra laki ir paliesta oksidacijos liepsnos persikelia kiton vieton. Nuo redukuojančios liepsnos kalbamoji inkrustacija pranyksta ir pasklysta būdingas česnako kvapas.

Jei yra telurio, atsiranda taip pat balta inkrustacija, kuri redukcijos liepsnoje pranyksta skleisdama supuvusio ridiko kvapą.

Jei yra švino ar bismuto, atsiranda geltona inkrustacija, kuri būdama karšta atrodo kiek rusva. Inkrustacija pranyksta nuo redukcijos liepsnos. Kartu su inkrustacija kartais atsiranda ir metalo ašarėlė.

Jei yra kadmio, atsiranda rusva iš paviršiaus marga inkrustacija, pranykstanti redukcijos liepsnoje.

Jei yra cinko, atsiranda balta inkrustacija, kuri, būdama karšta, atrodo geltona. Ji sunkiai tepranyksta nuo liepsnos. Gerai pakaitinta oksiduojančioje liepsnoje su labai praskiesto kobalto nitrato tirpalo lašu, inkrustacija pavirsta žalia.

Jei yra molibdeno, atsiranda balta inkrustacija, kuri, būdama karšta, atrodo gelsvai balta.

Jei yra alavo, atsiranda nelaki inkrustacija ties pačia reakcijos vieta. Pakaitinta inkrustacija su labai praskiesto kobalto nitrato lašu pavirsta mėlynai žalia.

Žemės šarminių metalų oksidai nelekia, aukštoje temperatūroje jie šviečia. Nelakios liekanos pakaitintos su labai praskiesto kobalto nitrato tirpalo lašu elgiasi įvairiai, sakysime:

nesusilydo ir nusidažo mėlynai (Al_2O_3);
susilydo kaip stiklas ir nusidažo mėlynai (SiO_2);
nesusilydo ir įgauna violetiškai-rausvą spalvą (MgO).

Pastaba. Reikia neužmiršti, kad kaitinimo vietoje dega ir pati medžio anglis ir lieka pelenų, kurie kartais gali būti panašūs į metalų oksidų inkrustacijas. Be to, inkrustacijos gali pasidaryti ir iš lakių metalų chloridų.

Reakcijos ant anglies redukcijos liepsnoje. Tiriamoji medžiaga čia esti kaitinama kartu su soda, su soda bei natrio formiatu, su soda bei kalio oksalatu ir su soda bei kalio cianidu.

Tokiose sąlygose metalų druskos susiardo ir dažnai redukuojasi iki palaidų metalų. Kartu su metalais atsiranda ir jau minėtų inkrustacijų, į kurias reikia taip pat atkreipti dėmesio.

Pasitaiko, kad metalas atsiranda čia tik mažų dalelių pavidalu. Tokias daleles sunku pastebėti. Tuomet tiriamąją medžiagą drauge su aplinkine anglimi sutrupina ir sutrina grūstuvėlyje. Sutrintą masę plauna vandeniu, kad ištirpintų sodą ir nupiltų anglį. Grūstuvėlyje likusieji metalų gabaliukai tiriami, nustatant kalumą, kietumą, lydymosi temperatūrą, tirpimą rūgštyse, magnetingumą ir spalvą.

Baltą metalo ašarėlę duoda:

Sidabras. Balta, blizganti ašarėlė, duodasi kalama. Inkrustacija labai maža, rusva.

Švinas. Pilkai balta, lengvai lydoma ašarėlė, duodasi kalama, rašo popieriuje. Inkrustacija geltona, ryški.

Bismutas. Balta trupi ašarėlė. Inkrustacija geltona.

Stibis. Balta trupi ašarėlė. Inkrustacija balta.

Alavas. Balta, labai lengvai lydoma ašarėlė, duodasi kalama. Inkrustacija balta, nelaki. Alavo ašarėlė nepasidaro vien tik su soda kaitinant. Jai gauti reikia pridėti formiato, oksalato ar cianido.

Spalvotą metalo ašarėlę duoda:

Varis. Raudona, sunkiai lydoma ašarėlė. Kartais esti tik žibučiai.

Auksas. Geltona, sunkiai lydoma ašarėlė, duodasi kalama.

Pilko metalo žibučius duoda:

Geležis, nikelis ir kobaltas. Palaidi metalai pasidaro tik po ilgo kaitinimo. Žibučius pritraukia magnetas.

Redukcijos reakcijos mechanizmas. Redukuojančios liepsnos ir medžio anglies anglis redukuoja kaitinamus oksidus iki metalų:

$$CuO + C = Cu + CO.$$

Soda dedama tam, kad metalų druskos pavirstų karbonatais, kurie lengvai atpalaiduoja CO_2 ir virsta metalų oksidais:

$$CuSO_4 + Na_2CO_3 = CuCO_3 + Na_2SO_4;$$

$$CuCO_3 = CuO + CO_2.$$

Kai kurie junginiai (SnO_2) sakytomis sąlygomis nesiredukuoja. Jiems redukuoti dedama stipresnių reduktorių, pvz., HCOONa, $K_2C_2O_4$ ar KCN. Sakytų reagentų reikia imti triskart tiek kaip tiriamosios medžiagos ir pridėti jiems lygus sodos kiekis.

Kepenų reakcija. Tokį pavadinimą turi pučiamuoju vamzdeliu atliekamoji reakcija sieros junginiams rasti. Reakcijai atlikti sumaišoma tiriamoji medžiaga su trimis dalimis sodos ir viena dalimi borakso, dedama ant anglies ir ilgokai veikiama redukcijos liepsna. Po to, sukepusi masė dedama ant nuvalytos sidabro plokštelės arba sidabrinės monetos ir suvilgoma 1—2 lašais vandens. Jei yra sieros, po kurio laiko atsiranda baltame sidabro paviršiuje juoda dėmė — Ag_2S. Anglies ir sodos poveikiu vyksta sekančios reakcijos:

$$PbSO_4 + 4C = PbS + 4CO;$$

$$PbS + Na_2CO_3 = Na_2S + PbO + CO_2;$$

$$PbO + C = Pb + CO;$$

$$2Ag + Na_2S + H_2O + 1/2O_2 = Ag_2S + 2NaOH.$$

Paskutiniojoje reakcijoje dalyvaujantis deguonis yra oro deguonis.

Pastaba. Sakytoji juoda dėmė gali pasidaryti ir nuo seleno bei telurio junginių ir nuo bromidų. Kilus abejonių, vietoj sidabro plokštelės imama filtruojamas popierius, įmirkytas neseniai paruoštame natrio geležies (III) nitrozo pentacianido — $Na_2Fe(CN)_5NO$ tirpale. Jei yra sulfidų, popierius pamėlynuoja.

IV. KATIONŲ REAKCIJOS

29. SIDABRAS

Metalinis sidabras lengvai tirpsta azoto rūgštyje ir verdančioje sieros rūgštyje:

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O;$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Savo junginiuose Ag esti visuomet vienvalentis. Sidabro ionai lengvai sudaro įvairius kompleksus, pvz. $[Ag(NH_3)_2]^+$, . $[Ag(CN)_2]^-$ ir kitokius.

Stiprūs šarmai sidabro druskų tirpaluose nusodina rusvą sidabro oksidą, nes susidaręs AgOH suskyla:

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Sidabro oksidas lengvai tirpsta azoto rūgštyje ir amoniake:

$$Ag_2O + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + H_2O;$$

$$Ag_2O + 2NH_3 = Ag_2O \cdot 2NH_3 \quad \text{arba}$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + 2H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$

Druskos rūgštis ir chloridai išskiria baltas, varškės pavidalo AgCl nuosėdas:

$$AgNO_3 + Cl^- = AgCl + NO_3^-.$$

Suleidžiant sidabro druskų tirpalus su chloridų tirpalais iš pradžių pasidaro pieno išvaizdos suspensija, kuri po kiek laiko

(šildant ir plakant — greitai) išskiria nuosėdas. AgCl netirpsta nei vandenyje, nei azoto rūgštyje, bet gerai tirpsta amoniake:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl.$$

Rūgštys lengvai suardo sidabro diamoniako kompleksą ir vėl išskiria AgCl nuosėdas:

$$Ag(NH_3)_2Cl + 2H^+ = AgCl + 2NH_4^+.$$

Be to, AgCl gerai tirpsta amonio karbonate, kalio cianide ir natrio tiosulfate, nes pasidaro kompleksinės $Ag(CN)_2K$, $Na_4Ag_2(S_2O_3)_3$ ir $Ag(NH_3)_2\ CO_3$ druskos. Sidabro chlorido tirpimas amonio karbonate aiškinamas amonio karbonato hidrolize, kurios pasėkoje atsiranda NH_3:

$$(NH_4)_2CO_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2NH_4OH +$$
$$+ H_2CO_3 \rightleftarrows 2NH_3 + 3H_2O + CO_2.$$

Bromidai išskiria gelsvą sidabro bromidą, kuris yra panašus į sidabro chloridą, bet pasižymi dar mažesniu tirpumu. Sidabro bromidas netirpsta praskiestame iki 0,1-N amoniake ir amonio karbonate. Koncentruotame amoniake sidabro bromidas tirpsta. Karštas azoto ir druskos rūgšties mišinys paverčia sidabro bromidą chloridu.

Jodidai išskiria geltoną sidabro jodidą, kuris yra panašus į bromidą, bet pasižymi dar mažesniu tirpumu vandenyje ir netirpsta amoniake. Sidabro jodidas gerai tirpsta kalio jodido pertekliuje:

$$AgJ + 2KJ = AgJ_3K_2.$$

Karštos koncentruotos azoto arba sieros rūgštys paverčia sidabro jodidą sidabro nitratu arba sulfatu.

Sieros vandenilis ir sulfidai išskiria juodą sidabro sulfidą, kuris tirpsta tik karštoje, praskiestoje azoto rūgštyje:

$$2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2HNO_3;$$

$$3Ag_2S + 8HNO_3 = 6AgNO_3 + 3S + 4H_2O + 2NO.$$

Cianidai išskiria baltą sidabro cianidą, kuris yra panašus į sidabro halogenidus, tik lengviau duodasi konc. azoto ir sieros rūgščių paveikiamas. Sidabro cianidas lengvai tirpsta cianidų pertekliuje.

Chromatai išskiria neutraliame ar acto rūgšties tirpale rusvai raudoną sidabro chromatą, tirpstantį azoto rūgštyje ir amoniake, bet mažai tetirpstantį acto rūgštyje.

Fosfatai išskiria neutraliuose tirpaluose geltoną sidabro fosfatą, tirpstantį rūgštyse ir amoniake:

$$3Ag^+ + HPO_4^{--} = Ag_3PO_4 + H^+.$$

Palaidi metalai (išskiriant Au ir Pt) išstumia sidabrą iš jo druskų. Ypač gerai veikia tokie metalai, kaip Mg, Zn, Fe:

$$2AgCl + Zn = 2Ag + ZnCl_2.$$

Pastaba. Šia reakcija dažnai naudojamasi suardant netirpius sidabro halogenidus, cianidą ir rodanidą. Tiems junginiams suardyti suvilgo tiriamąją medžiagą prask. sieros rūgštimi ir priglaudžia gabalėlį cinko. Netrukus visas sidabras virsta palaidu, o cinkas ištirpsta halogenidų, cianido ir rodanido pavidalu.

Reduktoriai lengvai redukuoja sidabro junginius iki palaido metalo; hidroksilaminas ir hidrazinas redukuoja šarminiame tarpe; organiniai reduktoriai redukuoja amoniakiniame tarpe; geležies (II) sulfatas redukuoja neutraliame tarpe:

$$Fe^{++} + Ag^+ = Fe^{+++} + Ag;$$

chromo nitratas — šarminiame tarpe:

$$Cr(NO_3)_3 + 3AgNO_3 + 8NaOH = Na_2CrO_4 + 6NaNO_3 + 4H_2O + 3Ag.$$

Soda išskiria baltą sidabro karbonatą, tirpstantį azoto rūgštyje ir amoniake. Virinamas su vandeniu sidabro karbonatas virsta rudu sidabro oksidu:

$$Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2.$$

Sulfatai išskiria iš konc. sidabro druskų tirpalų baltą kristalinį sidabro sulfatą.

Sausi sidabro junginiai kaitinami su soda redukcinėje liepsnoje ant anglies duoda baltą, kalamą metalo ašarėlę:

$$2AgCl + Na_2CO_3 = Ag_2CO_3 + 2NaCl;$$

$$Ag_2CO_3 + 2C = 3CO + 2Ag.$$

Lašų metodas. Iš pradžių uždeda ant filtruojamojo popieriaus druskos rūgšties lašą. Į dėmės centrą deda tiriamojo tirpalo ir vėl druskos rūgšties lašą. Po to prideda mangano nitrato ir amoniako lašą. Jei yra sidabro, atsiranda juoda dėmė, nes manganas redukuoja sidabro ionus iki juodo palaido metalo. Tai reakcijai kenkia tik 1-valentis gyvsidabris, kuris su amoniaku atpalaiduoja juodą metalinį gyvsidabrį. Kai tiriamoje medžiagoje yra Hg(I), reikia, prieš dedant mangano nitratą, suvilgyti dėmę bromo vandeniu. Bromas oksidina Hg. Reakcija esti ryški jau nuo 0,004 mg sidabro.

30. ŠVINAS

Metalinis švinas lengvai tirpsta praskiestoje azoto rūgštyje:

$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Tirpaluose švinas esti dažniausiai dvivalenčio iono pavidalu.

Šarmai išskiria švino druskų tirpaluose baltas nuosėdas:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KOH = Pb(OH)_2 + 2KNO_3.$$

Nuosėdų sudėtis ne visai atitinka parašytą formulę, nes čia pasidaro ir $2PbO \cdot H_2O$ junginio.

Tos nuosėdos yra amfoterinės, todėl jos tirpsta rūgštyse ir šarmuose:

$$Pb(OH)_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O;$$

$$Pb(OH)_2 + KOH = PbO_2HK + H_2O.$$

Chloridai išskiria ne labai praskiestuose tirpaluose baltą chloridą:

$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = PbCl_2 + 2HNO_3.$$

Švino chlorido tirpumas labai kinta su temperatūra. Karštame vandenyje ištirpusios nuosėdos, tirpalui auštant, kristalinasi blizgančių adatėlių pavidalu.

Švino chlorido tirpumas gramais 1 litre vandens

t°	0	15	80	100
$PbCl_2$ g	6,7	9,1	26	33

Švino chloridas tirpsta chloridų, ypač druskos rūgšties, pertekliuje:

$$PbCl_2 + 2HCl = H_2[PbCl_4].$$

Jodidai išskiria aukso spalvos, blizgantį švino jodidą, gerai tirpstantį jodidų pertekliuje, nes susidaro kompleksiniai ionai tokios tatai sudėties: PbJ_4^{--}, PbJ_3^{-}.

Sulfidai ir H_2S išskiria juodą švino sulfidą; kuris netirpsta prask. rūgštyse:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3.$$

Jei yra daug švino ionų ir mažai sulfido, gali pasidaryti oranžinis $PbCl_2 . PbS$, kuris, veikiamas didesniais sulfido kiekiais, virsta juodu PbS.

Švino sulfido pasidarymo reakcija yra jautri, ji tinka švinui rasti net netirpiuose švino junginiuose, kaip, pvz., $PbSO_4$. Mat, švino sulfido tirpumo sandauga yra žymiai mažesnė negu švino sulfato:

$$[Pb^{++}] . [S^{--}] = 1.10^{-29};$$

$$[Pb^{++}] . [SO_4^{--}] = 1.10^{-8}.$$

Todėl švino sulfato nuosėdos, apipiltos sulfido tirpalu, pajuosta.

Švino sulfido nuosėdos tirpsta konc. druskos rūgštyje, karštoje, praskiestoje azoto rūgštyje, o nuo konc. azoto rūgšties virsta $PbS0_4$:

$$PbS + 2HCl = H_2S + PbCl_2;$$

$$3PbS + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O + 3S;$$

$$PbS + 8HNO_3 = PbSO_4 + 4H_2O + 8NO_2.$$

Sulfatai išskiria baltą švino sulfatą:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3.$$

Švino sulfatas blogai tirpsta vandenyje, dar blogiau prask. sieros rūgštyje ir alkoholyje, bet gerai tirpsta konc. rūgštyse, ypač HNO_3. Švino sulfato tirpumas azoto rūgštyje auga su rūgšties koncentracija. Mažiausias $PbSO_4$ tirpumas yra 0,1-N sieros rūgštyje, tokios rūgšties litre ištirpsta jo apie 3 mg. Tirpimas sieros rūgštyje vyksta pagal schemą:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = H_2[Pb(SO_4)_2].$$

Be to, švino sulfatas tirpsta šarmuose, acetatuose ir tartaratuose:

$$PbSO_4 + 3KOH = KHPbO_2 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Tartaratai sudaro kompleksinį $Pb_2O(C_4H_4O_6)_2^{--}$, o acetatai — $Pb_2O(C_2H_3O_2)_4^{--}$ joną.

Pastaba. Švino sulfato pasidarymo reakcija nėra labai jautri, nes nuosėdos yra mažo tūrio ir todėl sunkiai pastebimos.

Chromatai ir bichromatai išskiria geltoną švino chromatą:

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3;$$
$$2Pb^{++} + Cr_2O_7^{--} + H_2O = 2PbCrO_4 + 2H^{-}.$$

Švino chromato nuosėdos netirpsta acto rūgštyje, bet tirpsta karštoje druskos rūgštyje ir šarmuose.

Natrio karbonatas išskiria baltas oksidruskių nuosėdas, šiek tiek tirpstančias karštame reagente, pasidarant $NaHPbO_2$.

Hidrokarbonatai išskiria baltas karbonato nuosėdas:

$$Pb^{++} + 2HCO_3^{-} = PbCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Fosfatai išskiria baltas švino fosfato nuosėdas, tirpstančias šarmuose ir azoto rūgštyje, bet netirpstančias acto rūgštyje:

$$3Pb^{++} + 4HPO_4^{--} = 2H_2PO_4^{-} + Pb_3(PO_4)_2.$$

Kalio cianidas išskiria baltą švino cianidą, netirpstantį reagento pertekliuje.

Amoniakas išskiria baltas, reagento pertekliuje netirpstančias nuosėdas, kurios susideda daugiausia iš oksidruskių — $nPb(OH)_2 . mPbX_2$.

Natrio hidrosulfitas išskiria baltą švino sulfitą:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaHSO_3 = 2NaNO_3 + PbSO_3 + SO_2 + H_2O.$$

Toji reakcija yra jautri, nes, esant litre 1 mg švino pasidaro per 10 min. ryškios švino sulfito nuosėdos. Reakcijai atlikti suleidžiama lygūs tūriai tiriamojo, neutralaus (rūgštys tirpina $PbSO_3$ nuosėdas!) tirpalo su 2% natrio hidrosulfito tirpalu. Šiai reakcijai kliudo Hg^{++}, Bi^{+++}, Sn^{++}, Sn^{++++}, Ba^{++} ir Sb^{+++}.

Reakcija su tetrametil-diamido-difenilmetanu. Filtruojamo popieriaus gabaliuką suvilgo amoniaku ir 3% vandenilio peroksidu, uždeda tiriamojo tirpalo lašą ir palaiko keletą minučių ore, kad popierius bent kiek pradžiūtų. Jei yra švino, čia pasidaro PbO_2:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NH_4OH = 2NH_4NO_3 + Pb(OH)_2;$$

$$Pb(OH)_2 + H_2O_2 = PbO_2 + 2H_2O.$$

Uždėjus dabar lašą tetrametil-diamido-difenilmetano tirpalo acto rūgštyje, pasireiškia intensyviai mėlyna spalva (PbO_2 oksiduoja reagentą). Ši reakcija pavyksta esant bent 30 mg švino litre tirpalo.

Tai reakcijai kliudo bismutas ir baris jei jų esti bent 10 kartų daugiau kaip švino.

Sausos reakcijos. Sausi švino junginiai kaitinami ant anglies su soda duoda lengvai lydomą, minkštą kalamo švino ašarėlę. Pučiamojo vamzdelio oksidacijos liepsnoje pasidaro geltona PbO inkrustacija, kuri, būdama karšta atrodo bent kiek rusva.

Švino stiklai (krištolas) kaitinami redukcijos liepsnoje, pasidaro juodi, nes išskiria palaidą šviną.

Lašų reakcijos. Ant filtruojamojo popieriaus uždeda prask. sieros rūgšties lašą ir palaukia, kol jisai susigeria. Dabar į dėmės centrą deda tiriamojo tirpalo lašą. Pasidariusias $PbSO_4$ nuosėdas perplauna iš pradžių prask. H_2SO_4, o paskui vandeniu (iš kapiliaro). Švino sulfato nuosėdos duoda juodą dėmę nuo H_2S vandens lašo. Esant daug sidabro, taip pat pasidaro juoda dėmė.

Švino sulfato nuosėdos su kalio chromato lašu duoda geltoną dėmę, nepranykstančią nuo acto rūgšties ir amoniako (skirtumas su Ag).

31. GYVSIDABRIS

Metalinis gyvsidabris lengvai tirpsta azoto rūgštyje ir karštoje konc. sieros rūgštyje:

$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O;$$

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Savo junginiuose gyvsidabris būna dvivalentis ir vienvalentis Hg(II) ir Hg(I). Kai kurie gyvsidabrio junginiai ir patsai metalinis gyvsidabris yra lakios medžiagos. Garavimas vyksta čia jau ir kambario temperatūroje. Gyvsidabris, būdamas lakus yra kartu ir labai nuodingas. Suprantama, kad gyvsidabrio lašeliai, patekę į plyšius grindyse, staluose ir t. t., iš lengvo garuodami gali sudaryti rimtą pavojų sveikatai.

Vienvalenčio gyvsidabrio — Hg(I) reakcijos

Šarmai nusodina Hg(I) druskų tirpaluose juodą gyvsidabrio oksidą:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH = Hg_2O + 2KNO_3 + H_2O.$$

Nuosėdos tirpsta azoto ir sieros rūgštyse, šviesa ir šiluma jas skaido:

$$Hg_2O = HgO + Hg.$$

Amoniakas sudaro gyvsidabrio (I) amido druską:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = Hg_2NH_2Cl + NH_4Cl.$$

Toji druska tuojau skyla ir atpalaiduoja juodą, smulkų gyvsidabrį:

$$Hg_2NH_2Cl = HgNH_2Cl + Hg.$$

Druskos rūgštis ir chloridai nusodina baltą chloridą (kalomelį):

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2 + 2HNO_3.$$

Gyvsidabrio (I) chloridas gerai tirpsta šiltoje konc. azoto rūgštyje arba jos mišinyje su druskos rūgštimi, bromo vandenyje ir konc. chloridų tirpaluose:

$$3Hg_2Cl_2 + 2HNO_3 + 6HCl = 6HgCl_2 + 2NO + 4H_2O;$$

$$Hg_2Cl_2 + Br_2 = HgCl_2 + HgBr_2;$$

$$Hg_2Cl_2 + 2KCl = K_2HgCl_4 + Hg.$$

Alavo (II) chloridas išskiria iš pradžių baltas gyvsidabrio (I) chlorido nuosėdas, o reagento perteklius jas redukuoja iki palaido metalo; dėl to nuosėdos pajuosta:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4.$$

Sieros vandenilis ir sulfidai išskiria gyvsidabrio (II) sulfido ir palaido gyvsidabrio mišinį:

$$Hg_2SO_4 + H_2S = HgS + Hg + H_2SO_4.$$

Nuosėdos tirpsta azoto ir druskos rūgščių mišinyje, konc. druskos rūgštyje kartu su $KClO_3$ ir praskiestoje druskos rūgštyje su H_2O_2. Aplamai, HgS tirpsta tik oksidinančiuose mišiniuose.

Šarminių metalų karbonatai išskiria iš pradžių gelsvą karbonatą, kuris tuojau skyla į gyvsidabrio (II) oksidą ir palaidą metalą:

$$Hg_2(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + Hg_2CO_3;$$

$$Hg_2CO_3 = HgO + Hg + CO_2.$$

Jodidų nedideli kiekiai išskiria žalią jodidą:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KJ = Hg_2J_2 + 2KNO_3.$$

Gyvsidabrio (I) jodidas labai mažai tetirpsta vandenyje, o veikiamas kalio jodido pertekliumi virsta kompleksinės druskos ir palaido gyvsidabrio mišiniu:

$$Hg_2J_2 + 2KJ = K_2HgJ_4 + Hg.$$

Kalio chromatas kambario temperatūroje išskiria amorfines, rusvas, o virimo temperatūroj — raudonas kristalines nuosėdas:

$$CrO_4^{--} + 2Hg^{+} = Hg_2CrO_4.$$

Kalio cianidas išskiria palaido gyvsidabrio pilkas nuosėdas:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + Hg + 2KNO_3.$$

Varis ir kiti mažiau taurūs metalai išstumia iš Hg(I) druskų palaidą gyvsidabrį, kuris išsiskiria metalo paviršiuje. Šiai reakcijai labai gerai tinka varis, kurio raudona spalva nuo išsiskyrusio Hg darosi šviesesnė ir lengvai pastebima.

Dvivalenčio gyvsidabrio reakcijos

Aplamai, dvivalenčio Hg druskos blogai disocijuoja į ionus. Hg^{++} ionas gali sudaryti tirpius kompleksinius ionus.

Šarmai išskiria geltoną oksidą:

$$HgCl_2 + 2KOH = 2KCl + H_2O + HgO.$$

Amoniakas išskiria baltas nuosėdas:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl;$$

$$2Hg(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = HgO \cdot NH_2HgNO_3 + 3NH_4NO_3.$$

Nuosėdos tirpsta karštame amonio chlorido tirpale ir rūgštyse:

$$NH_2HgCl + NH_4Cl = HgCl_2 \cdot 2NH_3;$$

$$NH_2HgCl + 2HCl = NH_4Cl + HgCl_2.$$

Sieros vandenilis išskiria iš pradžių baltas, paskui geltonas, o pagaliau juodas sulfido nuosėdas:

$$HgCl_2 + H_2S = 2HCl + HgS.$$

Nuosėdų pasidarymas eina čia atskiromis stadijomis, iš pradžių darosi $nHgS \cdot mHgCl_2$ junginys, o jei yra kitų metalų ionų, gali iš pradžių pasidaryti Hg sulfido ir tų metalų druskų kompleksiniai junginiai.

Gyvsidabrio sulfidas tirpsta tik oksiduojančiuose mišiniuose kaip HCl su H_2O_2, konc. HCl su $KClO_3$ ir t. t.

Gyvsidabrio sulfidas tirpsta ir šarminių metalų sulfiduose:

$$HgS + K_2S = K_2HgS_2.$$

Rūgštys, amonio chloridas ir didelis vandens kiekis vėl išskiria iš tokio tirpalo gyvsidabrio sulfidą:

$$K_2HgS_2 + H_2O = HgS + KHS + KOH.$$

Alavo dichloridas išskiria iš pradžių baltas monochlorido nuosėdas, o vėliau juodą gyvsidabrį:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4;$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4.$$

Jodidai išskiria raudoną jodidą:

$$HgCl_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KCl.$$

Gyvsidabrio jodidas gana lengvai tirpsta rūgštyse, o su šarminių metalų jodidais gamina kompleksinius, tirpius jodidus:

$$2KJ + HgJ_2 = K_2HgJ_4.$$

Hidrazino ir hidroksilamino druskos, esant šarmų, redukuoja Hg (II) druskas iki palaido Hg. Stiprios rūgštys trukdo šią redukcijos reakciją, bet silpnai acto rūgštimi parūgštintame tirpale hidrazinas vis tiek iš lėto redukuoja Hg.

Reakcija su Cu (I) jodidu. Cu sulfato tirpalą suleidžia su kalio jodido tirpalu, nufiltruoja CuJ nuosėdas ir perplauna jas KJ tirpalu, kad būtų pašalintas palaidas jodas. Su taip gauta košele aptepa popierių ir jį išdžiovina laikydami arti liepsnos. Tiriamojo tirpalo lašą uždeda ant išdžiūvusio popierėlio. Jei yra gyvsidabrio, tuojau atsiranda karmino raudona spalva:

$$4CuJ + 3Hg^{++} = Cu_2HgJ_4 + 2Hg + 2Cu^{++}.$$

Šiai reakcijai kenkia konc. rūgštys, ypač HNO_3 ir didesni Pb ir Bi druskų kiekiai.

Bendrosios Hg reakcijos

Palaidi metalai (išskiriant Ag, Au ir Pt) išstumia Hg iš jo junginių:

$$3HgCl_2 + 2Al = 2AlCl_3 + 3Hg;$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2Hg.$$

Tos reakcijos tinka Hg identifikuoti. Kai ieškomi maži Hg kiekiai, tad į tiriamąjį skystimą įdeda gerai išvalytą vario skardelę (0,5 cm^2) ir laiko kiek galima ilgiau. Palaidas Hg susitelkia vario paviršiuje, kuris patrintas filtruojamuoju popierium ima blizgėti kaip sidabrinis. Jei yra didesni Hg kiekiai, keli tiria-

mojo tirpalo lašai dedami ant išvalyto varinio pinigo ar varinės skardos. Po 10—15 min. patrintas paviršius tampa baltu ir blizgančiu.

Reakcijai galima pavartoti ir metalinis Al, kuris sudaro amalgamą su išstumtu Hg. Aliuminio amalgama, tiksliau sakant, amalgamos aliuminis greitai oksidinasi, veikiamas oro deguonies:

$$2Al(Hg) + 1{,}5O_2 = Al_2O_3(Hg).$$

Atsipalaidavęs Hg toliau amalgamuoja aliuminį, o pasidariusi amalgama vėl oksidinasi. Tokiu būdu Al oksidacija vyksta vis toliau ir toliau, o aliuminio oksido sluoksnis atrodo augąs metalo paviršiuje.

Rūgštys ir Cu bei Ag druskos mažina tos reakcijos jautrumą. Aplamai, toji reakcija įgalina aptikti iki 0,002 mg Hg, reikia tik, kad aliuminio paviršius būtų išvalytas nuo riebalų.

Sausi gyvsidabrio junginiai kaitinami vamzdelyje su bevandene soda ir reduktoriais (C, KCN, HCOONa) išskiria metalinio Hg sublimatą, kuris ant vamzdelio sienelių padaro pilką veidrodį. Trinant veidrodį degtuku ar filtruojamu popieriumi, gyvsidabris susitelkia lašeliais.

Lašų reakcijos. (a) Ant filtruojamo popieriaus deda lašą sotaus $NaNO_2$ tirpalo, palaukia, kol susigeria, uždeda tiriamojo tirpalo lašą ir, jam susigėrus, deda dar natrio nitrito. Jei yra gyvsidabrio, atsiranda ruda dėmė:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaNO_2 = Hg + Hg(NO_2)_2 + 2NaNO_3.$$

Toji reakcija labai gerai tinka 1-valenčiui Hg surasti. Kiti kationai čia nekliudo, tik reikia, kad tirpalas nebūtų labai rūgštus. 2-valentis Hg taip pat duoda šią reakciją, tik ji yra mažiau jautri.

(b) Filtruojamasis popierius įmirkomas alkoholiniu difenilkarbazido tirpalu ir dedamas tiriamojo tirpalo lašas. Jei yra Hg, atsiranda violetinė dėmė, tamsėjanti nuo amoniako. Toji reakcija tinka aptikti Hg greta kitų H_2S grupės kationų (žr. 62 psk.), jai kenkia Cd ir dideli Cu kiekiai.

32. ARSENAS

Savo junginiuose arsenas būna trivalentis ir penkiavalentis. Palaidas arsenas veikiamas praskiesta azoto rūgštimi duoda pradžią trivalenčio arseno junginiams:

$$2As + 2HNO_3 = As_2O_3 + 2NO + H_2O;$$

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2As(OH)_3.$$

Arseno (III) hidroksidas mažai tirpsta vandenyje, bet gerai tirpsta rūgštyse bei šarmuose. Koncentruota azoto rūgštis oksidina arseną iki penkiavalenčio:

$$As + 5HNO_3 = H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O.$$

Pasidariusi arseno rūgštis tirpsta vandenyje.

Trivalenčio arseno reakcijos

Rūgštys ir šarmai tirpina arseno oksidą ir jo hidratus:

$$As(OH)_3 + 3HCl = AsCl_3 + 3H_2O;$$

$$As_2O_3 + H_2O + 2NaOH = 2NaH_2AsO_3.$$

Arseno (III) druskos lengvai hidrolizuojasi.

Sieros vandenilis parūgštintame As (III) druskų tirpale duoda geltoną arseno (III) sulfidą:

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl.$$

Neutraliame ir silpnai rūgščiame tirpale arseno sulfido nuosėdų nepasidaro, nes As_2S_3 pagamina koloidinį tirpalą.

Arseno sulfido nuosėdos tirpsta karštoje konc. azoto rūgštyje, konc. druskos rūgštyje su trupučiu $KClO_3$, amoniake su H_2O_2, šarminių metalų sulfiduose bei polisulfiduose, amonio karbonato tirpale ir šarmų bei amoniako tirpale.

$$As_2S_3 + 28HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O;$$

$$As_2S_3 + 14H_2O_2 + 12NH_4OH = 2(NH_4)_3AsO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 20H_2O;$$

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_3;$$

$$As_2S_3 + 4NH_4OH = NH_4H_2AsO_3 + (NH_4)_3AsS_3 + H_2O.$$

Tioarsenitai ir tioarsenatai yra tirpūs junginiai, jie egzistuoja tik šarminiuose ar neutraliuose tirpaluose. Rūgštys juos suardo ir išskiria As_2S_3 nuosėdas:

$$2(NH_4)_3AsS_3 + 6HCl = As_2S_3 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

Sieros vandenilio reakcija su As (III) yra būdinga arsenui. 1 mg arseno 15 ml stipriai druskos rūgštimi parūgštintame tirpale jau duoda geltonų nuosėdų. Reakcija esti jautresnė, kai vietoje sieros vandenilio vandens vartojamos H_2S dujos. Tokiu atveju reikia leisti 2—3 min. dujas, po to skystimą pašildyti iki 80°, ataušinti ir vėl leisti dujas.

Kai tiriamas tirpalas yra nemažesnės HCl koncentracijos kaip 7-N, tai kitų metalų sulfidų nuosėdos pasidaryti negali.

Pastaba. Arseno (III) junginiai, ypač halogenidai yra lakūs, todėl virinant arseno (III) junginių tirpalus, kuriuose yra daug chloridų ar bromidų, visas arsenas gali išlėkti. Ypačiai didelis arseno lakumas yra konc. druskos rūgštyje.

Penkiavalenčio arseno reakcijos

Sieros vandenilis parūgštintame As (V) druskų tirpale nusodina truputį arseno pentasulfido geltonų nuosėdų. Arseno pentasulfidas sunkiai nusėda, tačiau laikui bėgant pasidaro daugiau sulfido nuosėdų, nes sieros vandenilis redukuoja arseną iki trivalenčio ir nusodina pagaliau arseno (III) sulfidą:

$$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + S + H_2O.$$

Arseno pentasulfido savumai yra panašūs į arseno trisulfido savumus.

Magnio druskos amoniako ir amonio chlorido tirpale duoda baltas nuosėdas — magnio amonio arsenatą:

$$H_3AsO_4 + MgCl_2 + 3NH_3 = MgNH_4AsO_4 + 2NH_4Cl.$$

Reakcijai atlikti tiriamasis tirpalas pašarminamas amoniaku, pridedama truputis amonio chlorido ir magnio druskos tirpalo. Mišinys smarkiai purtomas ir paliekamas stovėti 10—15 min. Jei yra bent 0,5 mg arseno, pasidaro baltų, smulkių, kristalinių nuosėdų. Fosfatai čia duoda tokią pat reakciją.

Pastaba. Magnio amonio arsenatas lengvai sudaro persotintus tirpalus ir nenusėda. Kristalizacijai sužadinti tirpalas purtomas arba indo sienelė iš vidaus trinama stikline lazdele.

Amonio molibdatas, ištirpintas azoto rūgštyje, išskiria geltonas, kristalines amonio molibdeno rūgšties arsenato nuosėdas pagal tokią apytikrę schemą:

$$H_3AsO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 =$$
$$= (NH_4)_3(MoO_3)_{12}AsO_4 + 12H_2O + 21NH_4NO_3.$$

Reakcijai atlikti suleidžiama 1—2 lašu tiriamojo tirpalo su 1 ml reagento ir truputį pašildžius paliekama stovėti. Netrukus atsiranda geltonų, kristalinių nuosėdų. Reakcija yra labai jautri, bet jai kliudo chloridai, vynuogių rūgštis ir organiniai reduktoriai. Be to, fosforo rūgštis duoda lygiai tokią pat reakciją.

Amonio molibdatas ir alavo dichloridas duoda mėlyną spalvą. Reakcijai atlikti dedama į tiriamąjį tirpalą keli lašai sotaus amonio molibdato vandeninio tirpalo ir paskui pridedama alavo dichlorido. Atsiradus mėlyna spalva nepranyksta, jei tirpale buvo arseno rūgšties. Kad mėlyna spalva būtų ryškesnė, mišinys suplakamas su amilo alkoholiu. Reakcija nusiseka, kai tirpalo 1 ml esti ne mažiau už 0,001 mg arseno.

Reakcijos mechanizmas. Alavo dichloridas redukuoja amonio molibdatą iki rusvai geltonos spalvos žemesnių molibdeno oksidų, bet, jei yra arseno rūgšties, reakcija sustoja ties mėlynais molibdeno oksidais — $xMo_2O_5 . yMoO_3$.

Pastaba. Forforo rūgštis taip pat reaguoja su amonio molibdatu.

Bendrosios arseno reakcijos

Betendorfo reakcija. Arseno junginių tirpalai su dideliu Betendorfo reagento ($SnCl_2$ sotus tirpalas konc. HCl) duoda rusvų nuosėdų:

$$3SnCl_2 + 2AsCl_3 = 3SnCl_4 + 2As.$$

Palaido arseno nuosėdose visuomet yra ir palaido alavo.

Reakcijai atlikti imama apie 0,5 ml tirpalo, pridedama 2—3 ml reagento ir truputį pašildoma. Jau nuo 0,01 mg arseno atsiranda rusvas nudažymas, o esant daugiau arseno — rusvos nuosėdos.

Pastaba. Gyvsidabrio ir seleno junginiai kliudo tai reakcijai, nes tie elementai taip pat duoda nuosėdas.

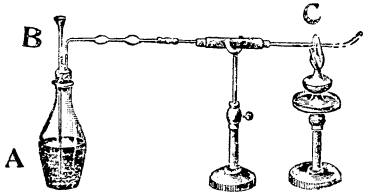
Maršo reakcija. Vandenilis gaminamuoju laiku redukuoja visus arseno junginius iki arseno hidrido:

$$6H_2 + As_2O_3 = 2AsH_3 + 3H_2O.$$

Vandenilis gaunamas veikiant cinku sieros rūgštį:

$$Zn + H_2SO_4 = 2H + ZnSO_4.$$

Reakcija atliekama 19 pav. pavaizduotame aparate. Į kolbą A įdedama keli gabaliukai metalinio gryno cinko, pro piltuvėlį B įpilama 20—30 ml 7 vandens tūriais praskiestos sieros rūgšties ir palaukiama, kol atsipalaiduojantis vandenilis išstumia iš aparato orą. Po to pro piltuvėlį B įpilama 5—10 ml tiriamojo tirpalo ir pakaitinama susiaurintas, sunkiai lydomo stiklo vamzdelis ties C. Einantis vamzdeliu arseno hidridas suskyla ir palaidas arsenas juodo veidrodėlio pavidalu nusėda vamzdelyje už C:



19 pav. Maršo aparatas

$$2AsH_3 = 2As + 3H_2.$$

Tai reakcijai kliudo stibio junginiai, nes stibis duoda tokį pat metalinio stibio veidrodėlį. Tarp stibio ir arseno veidrodėlio yra toks skirtumas, kad arseno veidrodėlis ištirpsta natrio hipochlorito — NaOCl tirpale, o stibio — neištirpsta. Be to, arsenas sudaro veidrodėlį už kaitinamos vietos, o stibis dažniausiai prieš vamzdelio kaitinamą vietą.

Pastaba. Atliekant Maršo reakciją, galima nekaitinti vamzdelio, bet padegti atsipalaiduojantį iš vamzdelio vandenilį. Palietus degančią liepsną šalta porceliano lėkštele, esant arseno, atsiranda liepsnos paliestoje vietoje juoda dėmė, kuri, paliesta naujai paruoštu natrio hipochlorito tirpalu, tuojau pranyksta (skirtumas nuo Sb).

Maršo reakcija pavyksta tik tuomet, kai tiriamoje medžiagoje nėra organinių junginių. Organiniai junginiai turi būti suardyti (žr. 58 psk.) prieš atliekant reakciją.

Guceito reakcija. Toji reakcija remiasi arseno hidrido reakcija su sidabro nitratu. Arseno hidridas gaunamas redukuojant arseno junginius vandeniliu kaip Maršo reakcijoje, tik čia vietoj rūgšties ir cinko imama šarmai su cinku, aliuminiu arba Devardos metalu (Zn, Al, Cu lydiniu):

$$NaOH + Zn + H_2O = NaHZnO_2 + 2H.$$

Arseno hidridas su konc. sidabro nitrato tirpalu duoda geltonas nuosėdas:

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3As \,.\, 3AgNO_3 + 3HNO_3.$$

Vanduo skaldo tas nuosėdas ir atpalaiduoja metalinį sidabrą:

$$Ag_3As \,.\, 3AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + As(OH)_3 + 3HNO_3.$$

Prask. sidabro nitrato tirpalas duoda juodų Ag nuosėdų.

Reakcijai atlikti pilama į tiglį 2—3 lašai tiriamojo tirpalo, pripilama apie 0,5 ml šarmų tirpalo ir įberiama truputis Devardos metalo, cinko ar aliuminio miltelių. Tiglis su mišiniu pastatomas ant filtruojamojo popierėlio, suvilgyto prask. sidabro nitrato tirpalu, ir apvožiamas užlydytu kakleliu piltuvėliu arba maža stiklinėle. Po 5—10 min. popierėlis pajuosta, jei tik tiriamoje medžiagoje buvo arseno.

Tai reakcijai kliudo tik stiprūs oksidintojai, kaip nitratai, chromatai, chloratai, manganatai ir t. t.

Pastaba. Guceito reakciją galima atlikti dar ir tokiu būdu. Į mažą mėgintuvėlį deda truputį tiriamosios medžiagos ir gabaliuką cinko, apipila prask. sieros rūgštimi ir įkiša vatos gniužuliuką. Vata čia veikia kaip filtras. Mėgintuvėlį uždengia filtruojamuoju popierium, ant kurio padeda gabaliuką kieto sidabro nitrato. Jei yra arseno, sidabro nitratas nusidažo iš pradžių geltonai, o vėliau juodai.

Toji reakcija dažnai vartojama arsenui aptikti rūgštyse. Ji yra greitai atliekama, tačiau ne tokia patikima kaip Betendorfo reakcija, nes stibio ir fosforo hidridai elgiasi panašiai kaip arseno hidridas.

Reakcija su variu. Panertas varis į arsenitinės rūgšties tirpalą druskos rūgštyje virsta pilku nuo išsiskyrusio As_2Cu_5. Konc. arsenitinės rūgšties tirpalai reaguoja jau kambario temperatūroje, o praskiesti — tik šildant. Arseno rūgštis reaguoja tik šildant. Tai reakcijai kenkia stibis, nes ir stibio junginius redukuoja Cu.

Sausos reakcijos. Sausi arseno junginiai, kaitinami su soda ant anglies pučiamuoju vamzdeliu, duoda baltą As_2O_3 inkrustaciją ir skleidžia baltus, česnako kvapo dūmus. Arseno junginiai kaitinami vamzdelyje duoda baltą As_2O_3, raudoną As_2S_2 arba geltoną As_2S_3 sublimatą. Kaitinant vamzdelyje su soda, anglies milteliais ar kalio cianidu, gaunamas juodas metalinio arseno sublimatas, tirpstantis natrio hipochlorite.

33. STIBIS

Metalinis stibis sunkiai tirpsta druskos rūgštyje, lengviau azoto ir druskos rūgščių mišinyje ir prask. azoto rūgštyje. Karšta konc. azoto rūgštis paverčia stibį hidratuotu pentoksidu:

$$2Sb + 10HNO_3 = 10NO_2 + Sb_2O_5 + 5H_2O.$$

Tirpaluose stibis esti trivalentis ir kai kada penkiavalentis.

Trivalenčio stibio reakcijos

Vanduo hidrolizuoja ne labai rūgščius stibio (III) druskų tirpalus. Hidrolizės reakcija, priklausomai nuo temperatūros ir koncentracijos, gali duoti įvairios sudėties baltų nuosėdų:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl.$$

Stibio oksidruskės, veikiamos ilgesnį laiką karštu vandeniu, virsta oksidu:

$$2SbOCl + H_2O = 2HCl + Sb_2O_3.$$

Oksidruskės tirpsta rūgštyse, o su vynuogių rūgštimi gamina stibilo tartarato joną — $[SbO \cdot C_4H_4O_6]^-$.

Stibio druskų hidrolizė yra jautri stibiui pažinti reakcija, tik čia kliudo bismuto druskos, nes jų hidrolizės produktai yra taip pat baltos nuosėdos.

Šarmai ir amoniakas išskiria baltas, hidratuotas stibio (III) oksido nuosėdas, tirpstančias šarmų pertekliuje ir rūgštyse:

$$2SbCl_3 + 6KOH = Sb_2O_3 + 6KCl + 3H_2O;$$

$$Sb_2O_3 + 2KOH = 2KSbO_2 + H_2O;$$

$$Sb_2O_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2O.$$

Sieros vandenilis išskiria ne labai rūgščiuose (iki 4-N HCl prie 20° ir iki 1-N HCl 80° temp.) tirpaluose stibio (III) sulfido raudonai oranžines nuosėdas. Toji reakcija tinka stibiui aptikti, kai tirpale nėra Sn(II), Bi, Cu, Hg(II), ir Pb jonų, nes tų metalų sulfidai pakeičia stibio sulfido būdingą spalvą.

Stibio sulfidas lengvai tirpsta konc. šiltoje druskos rūgštyje, šarminių metalų bei amonio sulfiduose ir polisulfiduose:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S;$$

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3SbS_3;$$

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3SbS_4 + S.$$

Praskiestos mineralinės rūgštys suardo stibio tiodruskes ir vėl išskiria stibio sulfidą:

$$2(NH_4)_3\,SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

Šarmai ir ypač amoniakas sunkiai tirpina, o amonio karbonatas visiškai netirpina stibio sulfido:

$$Sb_2S_3 + 2KOH = KSbS_2 + KSbSO + H_2O.$$

Karšta konc. azoto rūgštis paverčia stibio (III) sulfidą netirpiu, hidratuotu pentoksidu:

$$Sb_2S_3 + 28HNO_3 = Sb_2O_5 + 28NO_2 + 3H_2SO_4 + 11H_2O.$$

Hidroperoksidas šarminiame tarpe paverčia stibio (III) sulfidą netirpiu natrio stibiatu:

$$Sb_2S_3 + 14H_2O_2 + 8NaOH = 16H_2O + 3Na_2SO_4 + 2NaH_2SbO_4.$$

Natrio tiosulfatas silpnai rūgščiame tarpe išskiria virimo temperatūroje raudonai oranžines stibio (III) oksisulfido nuosėdas:

iš pradžių: $3Na_2S_2O_3 + 2SbCl_3 = Sb_2(S_2O_3)_3 + 6NaCl$;

ir toliau: $Sb_2(S_2O_3)_3 = Sb_2OS_2 + 4SO_2$.

Reakcijai atlikti rūgštus stibio tirpalas neutralinamas soda iki pasidarant nuosėdoms. Nuosėdos ištirpinamos kuo mažiausiame druskos rūgšties kiekyje. Į tokį tirpalą įdedama 1—3 lašai natrio tiosulfato tirpalo ir pavirinama. Oranžinės nuosėdos parodo buvus stibį. Tai reakcijai kliudo alavas (II) ir vario pogrupio metalai. Ta reakcija surandamas stibis, kai jo yra ne mažiau kaip 10 mg litre. Alavas šiek tiek mažina reakcijos jautrumą.

Fosforo molibdeno rūgštis šildoma su stibio trichlorido tirpalu duoda mėlyną spalvą (Mo redukcijos produktai), kuri ekstrahuojama amilo alkoholiu. Tąja reakcija pavyksta surasti stibį, kai jo yra per 1 mg litre. Reakcijai kenkia alavo dichloridas, bet ne tetrachloridas.

Fosforo molibdeno rūgščiai paruošti deda amonio molibdeno rūgšties fosfatą — $(NH_4)_3(MoO_3)_{12}PO_4$ į karštą azoto ir sieros rūgšties mišinį ir virina iki ištirpstant. Po to išgarina sausai, liekanas tirpina vandenyje ir perkristalina du kartu.

Sidabro druskų šarminiai tirpalai redukuojasi nuo 3-valenčio stibio junginių iki palaido sidabro. Reakcijai atlikti ima 5% sidabro nitrato tirpalą ir prideda tiek konc. amoniako, kad tirpalas nebeišskirtų nuosėdų nei

su kalio chloridu, nei su šarmais. Į taip paruoštą tirpalą lašina pašarmintą Sb(III) druskos tirpalą ir mėgintuvėlį palaiko šiltame vandenyje. Jei yra stibio (III), išsiskiria tamsios spalvos sidabro nuosėdos.

Rūgštūs stibio druskų tirpalai pašarminami. Šarmai dedami, kol išsiskyrusios nuosėdos vėl ištirpsta.

Penkiavalenčio stibio reakcijos

Vanduo labai stipriai hidrolizuoja stibio pentachloridą ir išskiria baltas, hidratuotas pentoksido nuosėdas:

$$2SbCl_5 + 5H_2O = Sb_2O_5 + 10HCl.$$

Stibio pentoksidas tirpsta konc. druskos rūgštyje ir kalio šarmuose, bet netirpsta azoto rūgštyje, natrio šarmuose ir amoniake. Nuosėdos, tirpdamos kalio šarmuose, virsta tirpiu kalio stibiatu — KH_2SbO_4 arba $KSbO_3$. Atsargiai neutralinant stibiato tirpalą, iš pradžių pasidaro tristibiatas — $K_2H_3Sb_3O_{10}$, vėliau — netirpus hidratuotas pentoksidas — $Sb_2O_5 . nH_2O$.

Sieros vandenilis nelabai rūgščiame tirpale išskiria oranžines Sb_2S_5, Sb_2S_3 ir palaidos sieros nuosėdas.

Stibio (V) sulfidas tirpsta konc. druskos rūgštyje, šarmuose, šiltam amoniake ir šarminių metalų ir amonio sulfidų ir polisulfidų tirpaluose:

$$Sb_2S_5 + 6HCl = 3H_2S + 2S + 2SbCl_3;$$

$$Sb_2S_5 + 6KOH = K_3SbS_4 + K_3SbO_3S + 3H_2O;$$

$$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3SbS_4.$$

Tiostibiatus lengvai suardo rūgštys ir išskiria sulfido nuosėdas:

$$2(NH_4)_3SbS_4 + 6HCl = 6NH_4Cl + Sb_2S_5 + 3H_2S.$$

Rodaminas B su stibio (V) druskomis duoda būdingą violetinę spalvą. Reakcija atliekama suleidus vieną lašą tiriamojo tirpalo su 5 ml rodamino tirpalo (0,1 g rodamino B litre vandens). Jei nėra tirpale $HgCl_2$, $HAuCl_4$, $BiCl_3$, molibdatų, volframatų ir didelių Fe(III) kiekių, tai toji reakcija parodo net 0,0005 mg stibio.

Bendrosios stibio reakcijos

Palaidi metalai, kaip cinkas, aliuminis, magnis, geležis ir alavas išstumia stibį iš jo junginių juodų miltelių pavidalu:

$$2SbCl_3 + 3Sn = 3SnCl_2 + 2Sb.$$

Toji reakcija atliekama ant platininės ar ant auksinės plokštelės arba ir ant varinio amalgamuoto pinigo. Ant plokštelės uždeda stipriai druskos rūgštimi parūgštinto tiriamojo tirpalo lašą ir į jį įkiša smailą alavo gabaliuką taip, kad jisai siektų plokštelę. Jei yra stibio, atsiranda juoda dėmė, sunkiai tirpstanti druskos rūgštyje ir netirpstanti šaltame, praskiestame natrio peroksido — Na_2O_2 tirpale.

Kai stibio yra nemaža, toji reakcija atliekama labai paprastai, būtent: tiriamojo tirpalo lašas dedamas tiesiog ant staniolo, kame ir pasidaro juoda dėmė, nepranykstanti nuo prask. natrio peroksido.

Pastaba. Metalinis alavas redukuoja taip pat As, Bi, Cu ir kai kuriuos kitus metalus, tačiau tų metalų padaromos dėmės nėra tokios ryškios kaip stibio. Be to, arseno dėmės ištirpsta Na_2O_2 ar NaBrO tirpale. Aplamai, tąja reakcija galima rasti jau 0,2 mg Sb.

Maršo ir Guceito reakcijos. Vandenilis gaminamuoju laiku redukuoja stibio junginius iki SbH_3, lygiai taip pat, kaip arseno junginius. Pasidaręs stibio hidridas kaitinamas skyla ir reaguoja su sidabro nitratu kaip ir arseno hidridas. Skirtumas čia yra tik tas, kad stibio veidrodis (Maršo aparate) neištirpsta naujai pagamintame natrio hipochlorito tirpale (arseno — ištirpsta). Tos dvi stibio reakcijos atliekamos visai taip pat, kaip ieškant arseno (žr. 32 psk.).

Sausi stibio junginiai kaitinami ant anglies drauge su soda ir reduktoriais pučiamojo vamzdelio liepsnoje, duoda baltą, trupią metalinio stibio ašarėlę ir baltą inkrustaciją.

Stibio junginiai kaitinami vamzdelyje drauge su soda ir reduktoriais (HCOONa, $K_2C_2O_4$, KCN) duoda ant vamzdelio sienelių tamsų stibio veidrodį ir baltą oksidų sublimatą.

Stibio ir jo junginių lakumu galima pasinaudoti pačiam stibiui indentifikuoti. Daroma taip: stibio druskos tirpalą siaurame mėgintuvėlyje parūgština 3-N druskos rūgštimi, įdeda 2 cm ilgio geležinės vielos gabalėlį ir silpnai pavirina. Jei vandenilis silpnai tesiskiria, deda dar druskos rūgšties.

Pagaliau skystimą išpila, o geležinę vielą atsargiai nušluosto filtruojamuoju popierium, sekdami, kad nebūtų nušluostytas stibio sluoksnis. Sakytą vielos gabalėlį kaitinant vamzdelyje maža liepsna, gaunamas Sb_2O_3 sublimatas. Po to įleidus į vamzdelį H_2S dujų, sublimatas pasidaro oranžinis (Sb_2S_3). Reakcija pavyksta, jei yra bent 0,08 mg stibio.

34. ALAVAS

Tirpaluose alavas esti dvivalentis ir keturvalentis. Metalinis alavas iš lėto tirpsta druskos rūgštyje:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2.$$

Konc. azoto rūgštis oksiduoja alavą iki koloidinio dioksido:

$$4HNO_3 + Sn = SnO_2 + 4NO_2 + 2H_2O.$$

Šarmai aukštesnėje temperatūroje taip pat tirpina alavą:

$$Sn + NaOH + H_2O = NaH\,SnO_2 + H_2.$$

Dvivalenčio alavo reakcijos

Vandens didelis kiekis, ypač šildant, hidrolizuoja alavo (II) druskas:

$$SnCl_2 + H_2O = SnOHCl + HCl.$$

Pasidarančios nuosėdos lengvai tirpsta rūgštyse ir šarmuose.

Šarmai ir amoniakas išskiria baltas amorfines nuosėdas, tirpstančias šarmų pertekliuje ir rūgštyse:

$$SnCl_2 + 2KOH = Sn(OH)_2 + 2KCl;$$

$$Sn(OH)_2 + 2HCl = SnCl_2 + 2H_2O;$$

$$Sn(OH)_2 + NaOH = NaHSnO_2 + H_2O.$$

Stanitų tirpalai yra nepatvarūs, netrukus jie išskiria Sn nuosėdų:

$$2KHSnO_2 = K_2SnO_3 + Sn + H_2O.$$

Stanitų tirpalai gali ir taip skilti:

$$KHSnO_2 = SnO + KOH.$$

Sieros vandenilis ne labai rūgščiuose tirpaluose (iki 2-N HCl 20° ir iki 1-N HCl 40° temper.) išskiria rudą sulfidą:

$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2HCl.$$

Jei yra daug oksalo rūgšties, pasidaro H_2S nesuardomas $Sn(C_2O_4)_2^{--}$ ionas. SnS netirpsta amoniake, amonio karbonate, mažai tetirpsta sulfiduose, bet gerai tirpsta polisulfiduose:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3.$$

Rūgštys suardo tiostanatą ir išskiria nešvariai geltoną SnS_2:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + SnS_2 + H_2S.$$

Gyvsidabrio dichloridas nuo alavo dichlorido virsta iš pradžių baltu HgCl, o vėliau juodu Hg:

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2;$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4.$$

Pastaba. Šią reakciją atliekant, reikia imti labai mažai reagento — $HgCl_2$. Reakcija pavyksta, jei yra 0,2 mg alavo.

Reakcija su amonio fosfomolibdatu. Filtruojamasis popierėlis impregnuojamas amonio fosfomolibdatu ir užlašinamas alavo dichlorido tirpalo lašas. Mėlyna dėmė rodo alavą.

Sulfidai, Fe(II) druskos ir dideli stibio kiekiai kenkia reakcijai.

Reakcija pavyksta jau su 0,00003 mg alavo. Mėlyna dėmė atsiranda, tur būt, nuo molibdeno mėlio — $xMo(OH)_5 . yMoO_3$.

Amonio molibdeno rūgšties fosfatą paruošia dėdami natrio ar amonio fosfato į amonio molibdato tirpalą azoto rūgštyje. Gerai nusistojusios nuosėdos nufiltruojamos ir ištirpinamos kuo mažiausiame konc. amoniako kiekyje.

Keturvalenčio alavo reakcijos

Vanduo stipriai hidrolizuoja alavo (IV) druskas:

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl.$$

Baltos koloidinio hidroksido nuosėdos tirpsta rūgštyse ir šarmuose, jei tik nebuvo ilgai virinamos vandenyje.

Kompleksiniai alavo (IV) junginiai, kaip $(NH_4)_2SnCl_6$, K_2SnCl_6 ir kiti, yra žymiai atsparesni vandeniui.

Šarmai ir amoniakas išskiria baltas nuosėdas:

$$SnCl_4 + 4KOH = Sn(OH)_4 + 4KCl.$$

Šviežiai pagamintos nuosėdos tirpsta rūgštyse ir šarmuose:

$$Sn(OH)_4 + 2KOH = K_2Sn(OH)_6.$$

Alavo rūgštys. Alavo dioksidas — SnO_2 sudaro visą eilę netirpių koloidinių medžiagų, kurios žinomos bendru „alavo rūgščių" pavadinimu. Tų rūgščių sudėtis ir savumai priklauso nuo jų gavimo būdo.

Mono alavo rūgšties sudėtis išreiškiama formulėmis: $Sn(OH)_4$, H_2SnO_3, $Sn(OH)_4 . H_2O$, ir $H_2Sn(OH)_6$. Ji pasidaro veikiant amonio alavo (IV) heksachloridą — $(NH_4)_2SnCl_6$ silpnais šarmais (amoniako ir amonio chlorido mišiniu). Naujai pagaminta rūgštis lengvai tirpsta rūgštyse ir šarmuose. Ilgesnį laiką veikiama vandeniu, virsta mažiau tirpia alavo rūgštimi — $nSn(OH)_4 . mH_2O$.

Veikiant metalinį alavą konc. azoto rūgštimi ir taip pat senstant jau minėtoms alavo rūgštims, pasidaro labai sunkiai tirpi rūgštyse ir šarmuose alavo rūgštis — $nSn(OH)_4 . mH_2O$. Čia n yra gana didelis skaičius, o m yra netoli 2n.

Alavo rūgštys yra koloidinės medžiagos, jas sunku nufiltruoti. Jų adsorbcijos galia yra labai didelė: gerai adsorbuoja fosforo, titano rūgštį, chromo (III), geležies junginius ir t. t. Joms priskiriamos formulės ne visuomet gerai išreiškia jų sudėtį.

Sieros vandenilis išskiria ne labai rūgščiuose tirpaluose geltonas nuosėdas:

$$SnCl_4 + 2H_2S = SnS_2 + 4HCl.$$

Alavo disulfido nuosėdos mažai tetirpsta amoniake bei amonio karbonate, bet lengvai tirpsta konc. rūgštyse ir šarminių metalų bei amonio sulfiduose ir polisulfiduose, pasidarant tiostanatams:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3.$$

Rūgštys suardo tiostanatus ir išskiria alavo disulfido nuosėdas:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2 + 2NH_4Cl + H_2S.$$

Palaidi metalai kaip stibis, varis ir švinas redukuoja alavą (IV) iki alavo (II):

$$3SnCl_4 + 2Sb = 2SbCl_3 + 3SnCl_2.$$

Bendrosios alavo reakcijos

Metalinis magnis ir cinkas lengvai redukuoja alavo junginius iki palaido alavo:

$$SnCl_4 + 2Zn = 2ZnCl_2 + Sn.$$

Reakcijai atlikti dedamas tiriamojo tirpalo lašas ant auksinės, platininės ar amalgamuoto vario (varinės monetos) plokštelės ir įkišamas cinkas taip, kad siektų plokštelę. Išsiskyręs metalinis, akytas, pilkai juodas alavas laikosi iš dalies prie cinko, iš dalies — pačiam skystime. Kai tirpalas rūgštus, alavas pradingsta pašalinus cinką (ištirpsta).

Metalinė geležis smulkaus pavidalo, aukštoje temperatūroje redukuoja alavo druskas iki palaido alavo, tačiau stambesni geležies gabaliukai, esant daugiau rūgščių, redukuoja alavą (IV) tik iki alavo (II).

Pučiamojo vamzdelio liepsnoje kaitinami alavo junginiai drauge su soda ir reduktoriais duoda metalinio alavo ašarėlę. Kaitinant be sodos ir be reduktorių, gaunama ant anglies balta, nelaki alavo dioksido inkrustacija, kuri, suvilgyta kobalto druskos tirpalu ir vėl pakaitinta, įgauna žaliai mėlyną spalvą.

Labai jautri alavo reakcija yra borakso stiklelyje. Paruošiamas silpnai variu pasotintas oksidacijos borakso stiklelis (šviesiai mėlynos spalvos). Į tokį stiklelį įdėjus alavo ar kurio nors jo junginio ir pakaitinus oksidacijos liepsnoje, o paskui trumpą laiką redukcijos liepsnoje, gaunamas karštas stiklelis bespalvis, o ataušintas — raudonas kaip rubinas ir skaidrus.

Lašų reakcijos. Dauguma lašų reakcijų yra 2-valenčio alavo reakcijos, todėl, prieš atliekant lašų reakcijas, reikia visų pirmą redukuoti 4-valentis alavas iki 2-valenčio. Tuo tikslu tiriamojo tirpalo lašą deda ant laikrodžio stiklo ir prideda 2—3 lašus druskos rūgšties ir gabaliuką metalinio magnio. Per kelias sekundes Mg ištirpsta ir redukuoja alavą iki 2-valenčio. Jei yra stibio, išsiskiria juodi smulkaus stibio kuokštai. Po to paima kapiliaru skaidraus skystimo lašą ir atlieka reakciją su amonio molibdeno rūgšties fosfatu (žr. Sn^{++} reakciją).

Vietoj sakytos reakcijos galima atlikti reakciją su $HgCl_2$. Filtruojamas popierius įmirkomas $HgCl_2$ tirpalu ir ant jo dedamas tiriamasis (redukuotas) tirpalas ir dar anilino lašas. Jei yra alavo, atsiranda juoda dėmė. Ši reakcija yra jautri, kiti elementai čia nekenkia.

35. BISMUTAS

Savo junginiuose bismutas būna beveik visuomet trivalentis. Metalinis bismutas lengvai tirpsta azoto rūgštyje ir karštoje konc. sieros rūgštyje.

Vanduo hidrolizuoja ne labai rūgščius bismuto druskų tirpalus ir išskiria baltas oksidruskių nuosėdas, kurių sudėtis priklauso nuo temperatūros ir koncentracijos. Hidrolizei toliau bevykstant, pasidaro $Bi_2O_2(OH)\ (NO_3)$, $Bi_2(OH)_2O(NO_3)_2$.

Šarmai išskiria baltas bismuto hidroksido — $Bi(OH)_3$ ir oksidruskių nuosėdas, kurios, laikui bėgant, ypač virimo temperatūroje, virsta gelsvu dehidratuotu hidroksidu — BiO(OH). Šarmų išskirtos nuosėdos lengvai tirpsta rūgštyse ir šiek tiek šarmuose.

Amoniakas išskiria baltas bismuto oksidruskių nuosėdas, netirpstančias reagento pertekliuje, bet lengvai tirpstančias rūgštyse.

Sieros vandenilis ir amonio sulfidas išskiria rusvai juodą bismuto sulfidą, netirpstantį šarmuose ir amonio sulfiduose, bet tirpstantį vidutiniškai praskiestoje (4-N), karštoje druskos rūgštyje ir šiltoje praskiestoje azoto rūgštyje.

Jodidai ne labai praskiestuose, silpnai rūgščiuose tirpaluose duoda jodido nuosėdų, tirpstančių reagento pertekliuje:

$$Bi(NO_3)_3 + 3KJ = 3KNO_3 + BiJ_3; \qquad BiJ_3 + KJ = KBiJ_4.$$

Praskiesti bismuto druskų ir jodidų tirpalai duoda oranžines oksijodido nuosėdas, nes pasidaręs jodidas hidrolizinasi:

$$BiJ_3 + H_2O = BiOJ + 2HJ.$$

Dėl mažo bismuto oksijodido tirpumo toji reakcija tinka bismutui identifikuoti. Tai reakcijai kliudo varis, geležis (III) ir švinas.

Reakcija su stanitais. Naujai paruoštas natrio ar kalio stanitas išskiria labai būdingas, juodas metalinio bismuto nuosėdas:

$$2BiCl_3 + 9NaOH + 3NaHSnO_2 = 2Bi + 3Na_2SnO_3 + 6H_2O + 6NaCl.$$

Šiai labai jautriai reakcijai atlikti suleidžia keletą $SnCl_2$ tirpalo lašų su 5 ml kalio ar natrio šarmų tirpalo ir į taip gautą, skaidrų tirpalą įdeda kelis lašus tiriamojo skystimo. Jei yra bismuto, tuojau atsiranda juodų nuosėdų.

Galima stanito tirpalą pilti tiesiog ant bismuto hidroksido nuosėdų, kurios tuojau pajuosta.

Pastabos. Stovėdami ar virinami stanito tirpalai gali ir savaime išskirti juodų nuosėdų:

$$2NaHSnO_2 = Na_2SnO_3 + Sn + H_2O.$$

Todėl bismuto identifikacijos reakcijai atlikti reikia turėti naujai paruoštą stanito tirpalą.

Švino druskos konc. šarminiame stanito tirpale taip pat gali išskirti juodą metalinį šviną. Normaliose sąlygose švino nuosėdos pasidaro tik po 15 min.

Reakcija su cinchoninu. Reikalingas reakcijai reagentas paruošiamas ištirpinus 1 g cinchonino 100 ml vandens. Tirpinama šildant. Jei cinchoninas ne visas teištirpsta, tai pridedama truputis prask. azoto rūgšties ir vėl šildoma. Prie skaidraus, ataušinto skystimo pridedama 2 g kalio jodido.

Reakcija atliekama dedant neutralaus tiriamojo tirpalo lašą ant filtruojamo popieriaus, suvilgyto cinchoninu ir kalio jodido tirpalu. Esant bismuto, atsiranda oranžiškai raudona dėmė.

Pastabos. Jei nėra kitų metalų, reakciją galima atlikti ir mėgintuvėlyje.

Kai yra vario, kadmio, gyvsidabrio ir švino, tai pasidariusios dėmės vaizdas esti komplikuotas: centre — balta gyvsidabrio dėmė, toliau nuo centro — oranžiškai raudonas bismuto ratas, paskui — geltona švino zona ir galų gale — išorinė juoda zona.

Reakcija dar pasiseka, kai laše esti šalia 0,01 mg bismuto dar 0,8 mg vario, 0,5 mg švino ir 0,3 mg gyvsidabrio. Reikia tik kiek galima vengti rūgšties.

Sausos reakcijos. Bismuto junginiai kaitinami su soda pučiamojo vamzdelio liepsnoje, duoda metalo ašarėlę ir geltoną inkrustaciją (Bi_2O_3), kuri yra labai panaši į švino inkrustaciją (PbO). Inkrustacijai išryškinti, tiriamoji medžiaga sumaišoma su sausu kalio jodidu ir siera (1 : 1) ir iš pradžių kaitinama pamažu, kad degdama siera išskirtų jodą, o vėliau pakaitinama stipriai. Jei yra bismuto, pasidaro raudona inkrustacija.

Lašų reakcijos. Dažniausiai naudojama lašų reakcija bismutui identifikuoti remiasi spalvoto BiOJ pasidarymu. Kadangi kai kurie kitų metalų ionai čia gali gaminti taip pat spalvotų jodidų arba atpalaiduoti palaidą jodą, tai patartina reakciją taip atlikti. Ant porcelianinės plokštelės reikia uždėti

tiriamojo skystimo ir kalio jodido tirpalo lašus. Jei yra vario (II) ar geležies (III), atsipalaiduoja jodas. Jodui pašalinti plokštelė šildoma, kol visas skystimas išgaruoja. Ant liekanų užlašinama 2—3 lašai vandens ir pašildoma. Geltona ar oranžinė mišinio spalva arba oranžinės nuosėdos rodo, kad esama bismuto.

Pastaba. Jei yra švino, pasidaro geltonų švino jodido nuosėdų. Kad šių nuosėdų spalva neužstotų bismuto spalvos, reikia pakreipti porcelianinę plokštelę, tuomet skystimas nuslenka nuo nuosėdų ir nuosėdų spalva nebekliudo pamatyti skystimo spalvos.

36. VARIS.

Savo druskų vandeniniuose tirpaluose varis dažniausiai būna dvivalentis.

Metalinis varis tirpsta praskiestoje azoto rūgštyje ir konc. karštoje sieros rūgštyje:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O;$$

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Šarmai vario druskų tirpaluose išskiria mėlynas vario hidroksido nuosėdas:

$$CuSO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + Cu(OH)_2.$$

Vario hidroksidas lengvai tirpsta rūgštyse, amoniake ir net konc. šarmuose. Tirpdamos nuosėdos šarmuose sudaro koloidus ir, gal būt, tirpius kupritus ($KHCuO_2$).

Virinamas hidroksidas virsta juodu oksidu:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Pastaba. Jei yra vario druskų tirpale glicerino, vynuogių rūgšties ar kitų organinių junginių, turinčių hidroksilo grupę, šarmai nebepadaro vario hidroksido nuosėdų, tik tirpalas nusidažo mėlynai.

Amoniakas iš pradžių nusodina mėlynai žalias oksidruskes. Pilant daugiau amoniako, nuosėdos pranyksta ir tirpalas įgauna gražią mėlyną spalvą — $[Cu(NH_3)_4]^{++}$.

Reakcija nėra labai jautri, bet gerai tinka didesniems vario kiekiams aptikti. Nikelis ir iš dalies kobaltas kenkia tai reakcijai, nes jie duoda taip pat spalvotus kompleksus.

Sieros vandenilis ne labai rūgščiame tirpale (iki 4-N HCl 40° temp. ir iki 1-N HCl 100° temp.) išskiria rusvai juodas nuosėdas — CuS, Cu_2S ir S mišinį:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4;$$

$$2CuSO_4 + 2H_2S = Cu_2S + S + 2H_2SO_4.$$

Vario sulfido nuosėdos netirpsta šaltose prask. rūgštyse ir šarminių metalų sulfiduose, bet gerai tirpsta prask. karštoje azoto rūgštyje ir gerokai tirpsta šarminių metalų ir amonio polisulfiduose:

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O.$$

Polisulfidai paverčia nuosėdas tetrasulfidais — $KCuS_4$, NH_4CuS_4.

Naujai pagamintos vario sulfido nuosėdos ištirpsta kalio cianide:

$$2CuS + 10KCN = K_6Cu_2(CN)_8 + 2K_2S + (CN)_2;$$

$$2CuS + 9KCN = K_6Cu_2(CN)_8 + K_2S + KCNS.$$

Todėl kalio cianido pertekliuje ištirpę vario junginiai jau nesiduoda sieros vandenilio nusodinami.

Jodidai iš lėto išskiria rusvai baltą vario (I) jodidą:

$$2CuSO_4 + 4KJ = 2CuJ + J_2 + K_2SO_4.$$

Išsiskyręs palaidas jodas nudažo tirpalą ir nuosėdas rusvai. Nuosėdos perplautos kalio jodido tirpalu atrodo rusvai baltos.

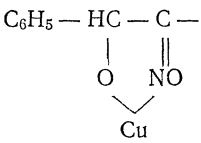
Kalio geležies (II) heksacianidas išskiria rudai raudonas nuosėdas:

$$2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4.$$

Jei yra labai mažai vario, pasireiškia tik raudonai rusva spalva. Nuosėdos gerai tirpsta amoniake, blogiau prask. mineralinėse rūgštyse, o acto rūgštyje beveik visai netirpsta.

Reakcija pavyksta, jei yra per 0,01 mg Cu 2 ml tirpalo; reikia tik išgarinti mineralines rūgštis ir pridėti natrio acetato iki neutralios ar silpnai rūgščios reakcijos (lakmus). Geležis (III) kliudo, o kalio, natrio ir amonio chloridai, amoniakas ir šarmai smarkiai mažina reakcijos jautrumą.

Benzoinoksimas — $(C_6H_5C)_2HN(OH)_2$ alkoholiniame ir amoniakiniame tirpale išskiria varį iš amoniakinio tirpalo žalių nuosėdų pavidalu:



Reakcija pasiseka dar esant 0,1 mg vario 3 ml tirpalo.

Benzidinas — $(NH_2 . C_6H_5)_2$ su kalio cianidu duoda vario tirpalui mėlyną spalvą:

$$CuSO_4 + 2KCN = CuCN + K_2SO_4 + CN^-.$$

Atsipalaidavęs cianas oksidina benzidiną iki spalvoto junginio —

$$[H_2N . C_6H_4 — C_6H_4 . NH_2 . NHC_6H_4 = C_6H_4 . NH]2CH_3COOH.$$

Reakcijai atlikti dedama ant filtruojamo popieriaus neutralaus tiriamojo tirpalo lašas, paskui acto rūgšties benzidino tirpalo lašas ir pagaliau konc. kalio cianido lašas. Jeigu yra bent kiek vario, pasireiškia intensyviai mėlyna spalva.

Pastabos. Ši jautri lašų reakcija pavyksta tik griežtai laikantis reagentų pridėjimo tvarkos. Jei yra sidabro ir 2-valentės geležies, reakcija darosi nepatikima.

Reikalingas reagentas paruošiamas ištirpinus 1 g benzidino 10 ml konc. acto rūgštyje ir pridėjus 50 ml vandens.

Benzidinas ir kalio jodidas su vario druskomis duoda mėlynų nuosėdų. Reakcijai atlikti neutralus ir labai praskiestas tirpalas suleidžiamas su 2 ml kalio jodido tirpalo, pridedama 3 lašus naujai paruošto 1% alkoholinio benzidino tirpalo ir suplakama. Esant bent 0,01 mg vario 5 ml tirpalo, atsiranda tamsiai mėlynų nuosėdų.

Metalinis aliuminis, cinkas, magnis ir geležis išstumia varį iš jo junginių.

Sausos reakcijos. Vario junginiai kaitinami su soda ant anglies, išskiria palaidą metalą raudonų žibučių ar net ašarėlių pavidalo.

Vario junginiai nudažo fosforo druskos oksidacijos stiklelį: karštą — nuo geltono iki žalio, ataušintą — mėlynai.

Vario junginiai nudažo karštą liepsnos dalį gražia žalia spalva, bet jei vario junginiai būtų iš pradžių suvilgyti druskos rūgštimi, liepsna pasidaro melsva.

37. KADMIS

Savo junginiuose kadmis būna visuomet dvivalentis. Metalinis kadmis gerai tirpsta net ir praskiestose rūgštyse.

Šarmai ir amoniakas kadmio druskų tirpaluose išskiria baltas kadmio hidroksido nuosėdas, tirpstančias amoniake ir rūgštyse:

$$CdSO_4 + 2KOH = Cd(OH)_2 + K_2SO_4;$$

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = Cd(NH_3)_4^{++} + 2OH^-.$$

Kadmio tetramoniako ionas nėra labai patvarus, todėl virinant amoniakinius tirpalus arba suleidus juos su šarmais, gali atsirasti kadmio hidroksido nuosėdų.

Sieros vandenilis ir šarminių metalų bei amoniako sulfidai ne labai rūgščiuose tirpaluose išskiria geltonas kadmio sulfido nuosėdas, tirpstančias karštose prask. mineralinėse rūgštyse:

$$CdSO_4 + H_2S = CdS + H_2SO_4.$$

Amonio perchloratas, ištirpintas konc. amoniako tirpale, išskiria baltas, kristalines kadmio tetramoniako nuosėdas:

$$CdSO_4 + 4NH_3 + 2NH_4ClO_4 = Cd(NH_3)_4(ClO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4.$$

Toji reakcija tinka aptikti kadmiui, kai yra vario, nes varis sakytomis sąlygomis nuosėdų neduoda, tik reikia, prieš atliekant reakciją, sukoncentruoti tiriamasis tirpalas.

Kalio cianidas duoda baltas kadmio cianido nuosėdas, lengvai tirpstančias reagento pertekliuje, pasidarant kompleksiniam kadmio cianido ionui:

$$Cd^{++} + 2CN^- = Cd(CN)_2;$$

$$Cd(CN)_2 + 2CN^- = Cd(CN)_4^{--}.$$

To nepaisant toji reakcija naudojama identifikuojant kadmį, jei yra vario. Mat, pridėjus sieros vandenilio į kadmio ir vario kompleksinių cianidų tirpalą, išsiskiria geltonas kadmio sulfidas, o vario kompleksas lieka tirpale.

Brucinas ar chininas sudaro su kadmiu netirpius kompleksinius bromidus. Reakcijai atlikti suleidžiama ant laikrodžio stiklo keletą lašų neutralaus kadmio sulfato ar bromido su 1 ml 1% brucino sulfato ir pridedama keli lašai sotaus kalio bromido tirpalo. Jei yra kadmio, susidaro baltų kristalinių nuosėdų.

Natrio hidrokarbonatas su amonio chloridu išskiria baltą kadmio karbonatą.

Reakcijai atlikti neutralus ar silpnai rūgštus tirpalas suleidžiamas su 3—4 ml 10% amonio chlorido tirpalu ir su lygiu tūriu sotaus natrio hidrokarbonato tirpalu. Dar esant 0,1 mg kadmio 1 ml tirpalo, atsiranda baltų nuosėdų.

Kalio geležies(II) heksacianidas išskiria baltas, šarmuose netirpias nuosėdas.

Sausi kadmio junginiai kaitinami drauge su soda pučiamojo vamzdelio liepsnoje, padaro rusvą (kartais margą) inkrustaciją. Kadmio oksido inkrustacija, paliesta redukcijos liepsnos, pranyksta.

Lašų reakcijos. Ant filtruojamo popieriaus deda lašą $KBiJ_4$ tirpalo ir lašą kadmio druskos tirpalo. Atsiranda juoda dėmė, pranykstanti nuo KJ, $Na_2S_2O_3$ ir $As_2O_3 + NaHCO_3$. Tatai yra viena iš negausių kadmio spalvotų reakcijų. Sakytoji juoda dėmė yra tai BiJ_3 nuosėdos.

Geltono kadmio sulfido pasidarymas taip pat esti panaudojamas lašų reakcijose kadmiui identifikuoti.

38. CINKAS

Cinkas esti tirpaluose tik dvivalentis. Metalinis cinkas gerai tirpsta rūgštyse ir šarmuose:

$$Zn + NaOH + H_2O = NaHZnO_2 + H_2.$$

Šarmai ir amoniakas cinko druskų tirpaluose išskiria baltas, amorfines cinko hidroksido nuosėdas, tirpstančias rūgštyse, šarmuose, amoniake ir amonio druskų tirpaluose:

$$ZnCl_2 + 2KOH = Zn(OH)_2 + 2KCl;$$
$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O;$$
$$Zn(OH)_2 + NaOH = NaHZnO_2 + H_2O;$$
$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = Zn(NH_3)_4^{++} + 2OH^-.$$

Pastabos. Cinko tetramoniako kompleksinis ionas yra gana patvarus, bet virinant tirpalą, amoniakas garuoja ir išsiskiria dalis cinko hidroksido nuosėdų.

Cinko hidroksidas tirpsta amonio druskų tirpaluose dėl, palyginti, didelės jo ionų tirpumo sandaugos. Amonio druskos hidrolizinasi ir dėl to atsiranda tirpale vandenilio ionų, kurie su cinko hidroksido hidroksilais sudaro vandens molekules. Sumažėjus hidroksilo ionų koncentracijai, turi padidėti cinko ionų koncentracija, kad ionų sandauga liktų pastovi. Cinko ionų koncentracija gali padidėti tik t i r p s t a n t cinko hidroksido nuosėdoms.

Sieros vandenilis labai silpnai rūgščiuose, neutraliuose ir šarminiuose tirpaluose išskiria baltas cinko sulfido nuosėdas, tirpstančias praskiestose rūgštyse:

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4;$$

$$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S.$$

Cinko sulfido pasidarymo reakcija tinka cinkui identifikuoti, nes jau 1 mg cinko duoda nuosėdų.

Reakcijai atlikti amoniakinis cinko druskos tirpalas parūgštinamas acto rūgštimi (lakmus), sušildomas iki 60—70° ir suleidžiamas su skaidriu H_2S vandeniu. Mėgintuvėlis užkemšamas kamščiu, supurtomas ir paliekamas 5—10 min. (jei tuoj nepasidaro nuosėdų). Jei yra mažai cinko, tik ilgainiui atsiranda baltų kuokštų.

Pastaba. Gaminant cinko sulfidą, reikia saugoti tirpalą nuo kontakto su oru, kad nepasidarytų baltų sieros nuosėdų:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

Tatai turint galvoje, reikia visada pabandyti, ar pasidariusios cinko sulfido nuosėdos ištirpsta druskos rūgštyje. Netirpstančios rūgštyje nuosėdos yra sieros nuosėdos.

Amonio sulfidas išskiria baltas cinko sulfido nuosėdas:

$$ZnSO_4 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SO_4 + ZnS.$$

Pastaba. Geresnės filtruoti cinko sulfido nuosėdos gaunamos tuomet, kai į amoniakinį cinko druskos tirpalą leidžiamas sieros vandenilis.

Šarminių metalų ir amonio karbonatai išskiria baltas bazinio cinko karbonato nuosėdas, tirpstančias rūgštyse ir amonio karbonate.

Kalio geležies (II) heksacianidas išskiria silpnai acto rūgštimi parūgštintame cinko druskų tirpale baltas cinko geležies (II) heksacianido nuosėdas:

$$2ZnSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Zn_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4.$$

Toji reakcija pavyksta, jei yra bent 0,03 mg cinko. Reakcijai atlikti šarmingi tirpalai parūgštinami acto rūgštimi, o rūgštūs tirpalai suleidžiami su natrio acetatu, kad būtų sujungta mineralinė rūgštis. Į taip paruoštą tirpalą pilama keli ml 1-N kalio geležies heksacianido tirpalo. Jei yra cinko, atsiranda baltų nuosėdų. Kai yra labai mažai cinko, nuosėdų gali atsirasti tik po 20 min.

Pastaba. Tai reakcijai kliudo dvivalenčiai Mn, Fe, Ni ir Co ionai, kiek mažiau kliudo Cr^{+++} ir dar mažiau — chromatai ir bichromatai.

Reakcija su Hg bei Cu druskų ir NH_4CNS mišiniu. Paruošiami trys skystimai (A, B ir C):

(A) . 0,5 g $CuSO_4 . 5H_2O$ + 0,5 g H_2SO_4 + 100 ml H_2O;

(B) . 8 g $HgCl_2$ + 9 g NH_4CNS + 100 ml H_2O;

(C) . 85% H_3PO_4 (lyg. sv. 1,7).

Į nemažą mėgintuvą pila 10 ml tiriamojo tirpalo, prideda 2 ml skystimo (C) ir 1 lašą skystimo (A). Mišinį suplaka, prideda 4 lašus skystimo (B), dar kartą suplaka ir palaiko 1 min. Jei yra cinko, pasidaro violetinės spalvos $CuZnHg_2(CNS)_8$ nuosėdų.

Reakcija pavyksta, jei yra bent 0,05 mg cinko 10 ml tirpalo. Geležis reakcijai nekliudo. Dideli kiekiai amonio rodanido, šarminių metalų chloridų, Cd, Cu, Co bei Ni druskų ir rūgštys gali kliudyti reakcijai.

Pastaba. Fosforo rūgštis (skystimas C) dedama geležies rodanido spalvai nuslopinti (pasidaro bespalvis $Fe(PO_4)_2^{---}$ kompleksas).

Reakcija su difenilaminu—$HN(C_6H_5)_2$ ir $K_3Fe(CN)_6$. Tiriamąjį tirpalą parūgština acto rūgštimi, prideda 5 lašus 1% difenilamino tirpalo konc. acto rūgštyje ir 5 ml 0,5% kalio geležies (III) heksacianido tirpalo. Jei yra cinko, tuojau atsiranda žalių arba purpurinių nuosėdų. Nuosėdų spalva priklauso nuo cinko kiekio.

Pastabos. Dideli bichromato kiekiai kliudo reakcijai, nes nuo jų atsiranda rusva spalva.

Reakcijai negalima vartoti difenilio sulfato, nes jisai su bichromatais duoda mėlyną spalvą.

Reakcija su o-oksichinolinu. Trečiosios grupės analizės eigoje paima 2 ml tiriamojo tirpalo, prideda 0,5 ml 2-N natrio tartarato, 0,5 ml 2-N natrio šarmų, keletą lašų 2% alkoholinio o-oksichinolino tirpalo ir šildo. Jei yra bent 0,02 mg cinko, atsiranda žalsvai geltonų $Zn(C_9H_6ON)_2 . 2H_2O$ nuosėdų.

Pastaba. Fe, Cr ir Al reakcijai nekliudo, nes jie lieka tirpale kompleksinių tartaratų pavidalu. Maži Mn ir Ni kiekiai taip pat nekenkia.

Sausos reakcijos. Cinko junginiai kaitinami ant anglieš pučiamojo vamzdelio liepsnoje duoda baltą inkrustaciją. Karšta inkrustacija atrodo geltona. Užpylus praskiesto kobalto nitrato lašą ir pakaitinus oksidacijos liepsnoje, inkrustacija būna žalios spalvos.

Tą reakciją galima atlikti dar ir taip: vieną galą filtruojamojo popierėlio suvilgo tiriamuoju tirpalu, o kitą galą — 1% kobalto nitrato tirpalu. Popierėlį sudeginus ir liekanas gerai pakaitinus, jos įgauna žalią spalvą.

Pastabos. Toji reakcija tinka tik tada, kai cinkas yra atskirtas nuo kitų metalų ir kai tirpale nėra silikatų, fosfatų ir boratų.

Kobalto perteklius kenkia tai reakcijai, nes liekanos įgauna juodą spalvą (CoO).

Mėlyna spalva atsiranda čia nuo $CoO . Co_3O_4 . ZnO$ junginio, tiksliau sakant, nuo kobalto ir cinko oksidų lydinio. Charakteringa spalva esti tik tuomet, kai cinko yra 5—10 kartų daugiau nei kobalto. Čia kenkia ir per ilgas kaitinimas, kurio metu atsiranda rusva arba juoda spalva.

Lašų reakcija. Amonio gyvsidabrio tetrarodanidas-$(NH_4)_2Hg(CNS)_4$ išskiria baltas, kristalines $ZnHg(CNS)_4$ nuosėdas.

Reikalingas reagentas paruošiamas, dedant gyvsidabrio rodanido — $Hg(CNS)_2$ perteklių į 20% amonio rodanido tirpalą. Mišinį gerai suplakus, nufiltruojamas neištirpęs gyvsidabrio rodanido perteklius.

Reakcija atliekama uždėjus reagento lašą ant tamsaus stiklo ar porceliano ir šalia užlašinus tiriamojo tirpalo lašą. Maišant ir trinant abu lašu plona stikline lazdele atsiranda baltų kristalinių nuosėdų.

Reakcija pasiseka esant 1 ml tirpalo bent 0,02b mg cinko. Kobaltas ir didesni geležies (III) ir šarminių metalų kiekiai kenkia reakcijai.

39. NIKELIS

Vandeniniuose tirpaluose nikelis būna beveik visada dvivalentis. Metalinis nikelis lengvai tirpsta azoto rūgštyje, kitose mineralinėse rūgštyse jisai sunkiai tirpsta.

Šarmai ir amoniakas, kai nėra amonio druskų, išskiria nikelio druskų tirpaluose šviesiai žalias hidroksido nuosėdas, tirpstančias rūgštyse, amoniake ir amonio druskų tirpaluose.

$$NiCl_2 + 2KOH = 2KCl + Ni(OH)_2;$$

$$Ni(OH)_2 + 4NH_3 = Ni(NH_3)_4^{++} + 2OH^-.$$

Sieros vandenilis ir amonio sulfidas ir aplamai sieros ionai šarminiame tarpe išskiria juodą nikelio sulfidą, tirpstantį konc. rūgštyse arba praskiestose mineralinėse rūgštyse, esant oksidatorių (pvz. H_2O_2):

$$NiCl_2 + H_2S = NiS + 2HCl;$$

$$NiS + 2HCl + H_2O_2 = NiCl_2 + 2H_2O + S;$$

$$3NiS + 6HCl + 2HNO_3 = 3S + 2NO + 3NiCl_2 + 4H_2O.$$

Pastabos. Nikelio sulfidas nenusėda stipriai rūgščiuose tirpaluose, bet nusėdęs, sunkiai betirpsta rūgštyse. Tatai yra dėl to, kad nikelio sulfidas yra žinomas keliose modifikacijose, kurių pasidarymas priklauso nuo nusodinimo būdo.

Oras lengvai oksidina drėgną nikelio sulfidą iki sulfato ir tiosulfato, kurie lengvai ištirpsta vandenyje.

Nikelio sulfidas lengvai virsta zoliu, sudarydamas rusvą tirpalą. Tą zoliu virtimą labai palengvina amonio sulfidas. Todėl, norint pilnai išskirti nikelio sulfidą, reikia vengti sulfido pertekliaus. Nikelio sulfidas visų geriausiai nusėda silpnai amoniaku pašarmintuose tirpaluose, pridėjus sieros vandenilio vandens.

Šarminių metalų ir amonio karbonatai nusodina žalias nikelio oksikarbonato nuosėdas, lengvai tirpstančias rūgštyse, amoniake ir amonio karbonate. Amoniakas ir amonio karbonatas sudaro nikelio poliamoniako kompleksą — $[Ni(NH_3)_x]^{++}$.

Natrio hidrokarbonatas su bromo vandeniu duoda žalių nikelio karbonato — $NiCO_3$ nuosėdų, kurios aukštesnėje temperatūroje virsta mėlynai juodu nikelio (III) hidroksidu — $Ni(OH)_3$;

$$2NiCl_2 + 6NaHCO_3 + Br_2 = 2Ni(OH)_3 + 4NaCl + 2NaBr + 6CO_2.$$

Toji reakcija vyksta, esant bent 0,02 mg nikelio 10 ml tiriamojo tirpalo. Kartais reakcija pavyksta tik pakartotinai veikiant bromo vandeniu ir ilgesnį laiką virinant.

Reakcija su dimetilglioksimu (Čugajevo reagentu). Nikelio druskos amoniakiniame tirpale duoda su dimetilglioksimu raudonas nuosėdas:

$$NiCl_2+2NH_3+2(CH_3)_2C_2(NOH)_2=[(CH_3)_2C_2N_2O_2H]_2Ni+ \\ +2NH_4Cl.$$

Nuosėdų pasidaro ir neutraliame ir net silpnai rūgščiame tirpale.

Pastabos. Kobaltas duoda rusvai geltoną, o geležis (II) raudoną nudažymą.

Esant kobalto ar geležies, reakcija taip atliekama: į amoniaku pašarmintą tirpalą įpila H_2O_2 ir pavirina. Kobaltas čia sudaro kompleksines poliamoniako druskas, o geležis išsiskiria kaip $Fe(OH)_3$. Geležies hidroksido nuosėdos nufiltruojamos ir dar pavirinama, kad suardytų vandenilio peroksido perteklių. Po to pridėjus lygų tūrį 1% dimetilglioksimo alkoholinio tirpalo ir palaukus 10 min., išsiskiria raudonos nuosėdos, jei yra nikelio bent 0,01 mg 4 ml tirpalo.

Sausos nikelio reakcijos. Nikelio junginiai nudažo fosforo druskos ir borakso oksidacijos stiklelius raudonai rusva spalva. Borakso redukcijos stikleliai dėl išsiskyrusio palaido nikelio yra pilkos spalvos.

Nikelio junginiai kaitinami ant anglies pučiamojo vamzdelio liepsnoje palieka sunkiai lydomus pilko metalo žibučius.

Lašų reakcijos. Jautriausia ir būdingiausia nikelio reakcija yra tai reakcija su dimetilglioksimu, kuri naudojama ir lašų analizėje. Kai tiriamajame tirpale nėra geležies ir kobalto, tai amoniakinio tiriamojo tirpalo lašas dedamas ant filtruojamo popieriaus, o ant gautos dėmės dedamas lašas dimetilglioksimo tirpalo. Jei yra nikelio, atsiranda rusva dėmė. Jei yra labai mažai nikelio, rausva dėmė gaunama tik pakartotinai vienas ant kito dedant tiriamojo tirpalo ir reagento lašelius.

Kai tiriamajame tirpale esti geležies ir kobalto, tai nikelio reakcija atliekama ant filtruojamo popierėlio impregnuoto $(NH_4)_2HPO_4$ tirpalu. Geležis ir kobaltas sudaro su fosfatais kompleksinius ionus, kurie nekliudo nikelio reakcijai.

40. KOBALTAS

Paprastuose savo junginiuose kobaltas būna dvivalentis, o kompleksiniuose — trivalentis.

Metalinis kobaltas, panašiai nikeliui, lengvai tirpsta azoto rūgštyje, bet sunkiai — kitose mineralinėse rūgštyse.

Šarmai ir amoniakas kambario temperatūroje išskiria mėlynas kobalto hidroksido ir oksidruskių mišinio nuosėdas, o aukštesnėje temperatūroje — raudoną kobalto (II) hidroksidą. Išskirtos nuosėdos tirpsta rūgštyse, amoniake, amonio druskose ir šiek tiek — konc. šarmuose.

Pastabos. Kobalto hidroksidas oksidinasi net oro deguonies veikiamas:

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Co(OH)_3.$$

Amoniakinis kobalto druskų tirpalas, ore pabuvęs, darosi rusvas, nes pasidaro kompleksinių kobalto (III) poliamoniako junginių.

Sieros vandenilis ir amonio sulfidas išskiria šarminiame ir neutraliame tirpale juodas kobalto sulfido nuosėdas, sunkiai tirpstančias prask. rūgštyse, bet gerai tirpstančias rūgštyse, kai yra oksidintojų:

$$3CoS + 6HCl + 2HNO_3 = 3S + 2NO + 3CoCl_2 + 4H_2O;$$

$$CoS + 2HCl + H_2O_2 = CoCl_2 + 2H_2O + S.$$

Tirpūs karbonatai išskiria rusvas oksidruskių nuosėdas, lengvai tirpstančias rūgštyse ir amoniake.

Reakcija su natrio hidrokarbonatu. Kobalto druskos duoda su natrio hidrokarbonatu tirpų natrio kobalto trikarbonatą — $Na_4Co(CO_3)_3$, kuris nuo bromo vandens virsta žalsvu trivalenčio kobalto trikarbonatu:

$$2CoCl_2 + 12NaHCO_3 + Br_2 = 2Na_3Co(CO_3)_3 +$$
$$+ 4NaCl + 2NaBr + 6H_2O + 6CO_2.$$

Pastabos. Toji reakcija tinka ne tik kobaltui, bet ir nikeliui surasti.

Jei yra bent 0,025 g kobalto 10 ml tirpalo, reakcija duoda gerų rezultatų.

Reakcijos atlikimas, kai yra Co ir Ni. Truputį tiriamo tirpalo suleidžia su dideliu sotaus natrio hidrokarbonato tirpalo kiekiu, prideda kelis lašus bromo vandens ir gerai suplaka. Jei yra kobalto, pasireiškia žalia spalva. Po to skystimą užvirina. Jei yra nikelio, atsiranda mėlynai juodų nikelio (III) hidroksido nuosėdų, limpančių prie mėgintuvėlio sienelių.

Reakcija su natrio silikatu. Keli lašai kobalto druskos tirpalo su vidutiniškai koncentruotu natrio silikato tirpalu duoda mėlynų nuosėdų, kurios ištirpsta, pridėjus daugiau natrio silikato. Jei dabar pridėtume bromo vandens, tai tirpalo spalva pasidaro geltonai žalia ir pagaliau juoda.

Pastabos. Reakcija pavyksta, jei yra bent 0,04 mg kobalto 5 ml tirpalo.

Natrio silikatas sudaro tirpų, kompleksinį natrio kobalto (II) silikatą, kuris nuo bromo vandens virsta nepatvariu, žalsvai geltonu trivalenčio kobalto silikatu. Pastarajam susiardžius išsiskiria pilkai juodas kobalto (III) hidroksidas.

Reakcija su dimetilglioksimu ir Na_2S. Silpnai rūgštų tiriamąjį tirpalą suleidžia su alkoholinio dimetilio glioksimo tirpalo perteklium. Eventualiai išsiskyrusias nuosėdas (Ni) nufiltruoja ir į filtratą prideda kelis ml prask. Na arba amonio sulfido tirpalo. Jei yra Co, gaunama violetinė spalva.

Pastabos. Co druskos sudaro su dimetiliu glioksimu rusvai geltonus ionus — $Co(CH_3CNOH \cdot CNOH \cdot CH_3)_2^{++}$, kurie su amonio sulfidu virsta $Co(CH_3 \cdot C \cdot NOH)_2H_2O \cdot NH_3 \cdot S$ junginiu.

Reakcija pavyksta, jei yra bent 0,02 mg Co 10 ml tirpalo.

Reakcija su amonio rodanidu. Truputis Co druskos neutralaus tirpalo su sočiu amonio rodanido tirpalu duoda mėlyną $(NH_4)_2Co(CNS)_4$ spalvą. Tą spalvotą junginį galima ekstrahuoti nedideliu amilo alkoholio, eterio arba jų mišinio (1 : 10) kiekiu.

Pastabos. Dar 0,02 mg Co duoda ryškią reakciją. Tai reakcijai kliudo tik trivalentė geležis, kurios rodanidas yra raudonos spalvos.

Rūgščiame tarpe mėlyna spalva gana greit pranyksta.

Reakcija su nitrozo beta naftolu - $C_{10}H_6OH \cdot NO$. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi, sumaišomas su lygiu alkoholio tūriu, pašildomas ir pridedamas didelis perteklius naujai pagaminto nitrozo beta naftolo tirpalo 50% acto rūgštyje. Reagento turi užtekti oksidinti Co (II) iki Co (III) ir sudaryti kompleksinę Co druską. Jei yra Co, atsiranda raudonai purpurinės spalvos $(C_{10}H_6O \cdot NO)_3Co$ nuosėdos.

Pastabos. Kai nėra Fe ir Cu, tai tąja reakcija surandami minimalūs Co kiekiai.

Jei yra Fe, reakcija atliekama ant filtruojamojo popieriaus lašų metodu.

Reakcija su kalio nitritu. Tiriamąjį tirpalą išgarina sausai (neperkaitinti!). Liekanas ištirpina 5 ml 6-N acto rūgštyje ir į šaltą, skaidrų tirpalą įpila 3 ml 6-N kalio nitrito. Po to suplaka ir palaukia 15 min. Jei yra Co bent 1 mg, atsiranda geltonų, kristalinių $K_3Co(NO_2)_6$ nuosėdų.

Pastaba. Iš pradžių acto rūgštis su kalio nitritu atpalaiduoja nitritinę rūgštį, kuri ir oksidina Co iki trivalenčio, o pastarasis sudaro su kalio nitritu netirpias nuosėdas.

Sausos reakcijos. Kobalto junginiai nudažo ir oksidacijos ir redukcijos stiklelius mėlynai. Jei yra daug Ni, stikleliai atrodo rusvos spalvos.

Kobalto junginiai kaitinami ant anglies pučiamojo vamzdelio liepsnoje duoda sunkiai lydomų metalinio Co žibučių.

Co junginiai kaitinami ne labai aukštoje temperatūroje tampa melsvai raudoni arba mėlyni, tik Co bromidas tampa žalias. Aukštoje temperatūroje pasidaro juodų Co oksidų.

Lašų reakcijos. Ant filtruojamojo popieriaus užlašinamas konc. amonio fosfato—$(NH_4)_2HPO_4$ tirpalo lašas ir tiriamojo skystimo lašas. Fe (III) sudaro su fosfatu patvarią, gelsvai baltą kompleksinę druską. Dabar užlašina nitrozo beta naftolo tirpalo lašą. Jei yra Fe net 2 000 kartų daugiau negu Co, vis tiek kobaltas duoda raudoną dėmę. Jei yra Ni, gautoji dėmė suvilgoma prask. HCl, kad suardytų raudonai rusvos spalvos Ni beta naftolo druską.

41. MANGANAS

Dažniausiai pasitaikantis Mn valentingumas yra 2 ir 7, rečiau pasitaiko 3, 4 ir 6.

Metalinis Mn tirpsta prask. mineralinėse rūgštyse ir net acto rūgštyje. Visi Mn junginiai ištirpsta druskos rūgštyje.

Dvivalenčio mangano reakcijos

Šarmai ir amoniakas išskiria baltas mangano hidroksido nuosėdas, tirpstančias rūgštyse ir amoniake. Oksidintojų įtakoje tos nuosėdos virsta hidratuotais aukštesniais oksidais:

$$MnSO_4 + 2KOH = Mn(OH)_2 + K_2SO_4;$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + aq \rightarrow 2MnO_2 \cdot aq.$$

Mangano hidroksidas, ištirpęs amoniake arba amonio druskose, taip pat pamažu oksidinasi (oro įtakoje) ir išsiskiria iš tirpalo aukštesnių oksidų pavidalu.

Sieros vandenilis ir amonio sulfidas šarminiuose tirpaluose išskiria „mėsos spalvos" (rausvas) mangano sulfido nuosėdas, lengvai tirpstančias rūgštyse:

$$MnCl_2 + (NH_4)_2S = MnS + 2NH_4Cl;$$

$$MnS + 2HCl = MnCl_2 + H_2S.$$

Pastabos. Kai nusodinama NH_4HS ir H_2S (amoniako nepriteklius), tai pasidaro „mėsos spalvos" nuosėdos $3MnS \cdot H_2S$ sudėties.

Jei yra daug palaido amoniako, virimo temperatūroje pasidaro „mėsos spalvos" nuosėdos $3MnS \cdot NH_4HS$ sudėties. Tos nuosėdos po kurio laiko tampa žalios.

Jei yra tirpale daug amoniako ir maža amonio chlorido, virimo temperatūroje susidaro žalias MnS.

Jei yra labai daug amonio chlorido, mangano sulfido nuosėdų visai neatsiranda.

Tirpūs karbonatai išskiria baltą mangano karbonatą, lengvai tirpstantį rūgštyse.

Švino dioksidas ir azoto rūgštis duoda violetinę permangano rūgštį:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 2PbSO_4 +$$

$$+ 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Reakcijai atlikti paimama į mėgintuvėlį apie 0,5 ml tiriamojo tirpalo arba truputį sausos medžiagos, įberiama apie 0,5 g švino dioksido miltelių, įpilama 3—5 ml 4—5-N azoto rūgšties ir 2—3 minutes pavirinama. Po kelių min. tirpalas nusistoja ir jei yra mangano, pasirodo raudonai violetinė tirpalo spalva.

Pastaba. Kai tiriamoje medžiagoje yra daug chloridų, reakcija gali nepavykti, nes chloridai suardo permangano rūgštį:

$$2HMnO_4 + 14HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O.$$

Tik ilgai virinant ir dedant švino dioksido ir azoto rūgšties perteklių, pavyksta suardyti chloridus ir pamatyti permangano rūgšties spalvą.

Reakcija esti ryški, kai Mn yra bent 0,02 mg. Labai dideli chromo, geležies ir iš dalies nikelio kiekiai užstoja permanganato spalvą.

Bismuto dioksidas ir bismutatai ($NaBiO_3$) oksidina manganą šaltame azoto rūgšties tirpale iki permanganato:

$$Mn(NO_3)_2 + 5BiO_2 + 13HNO_3 = 5Bi(NO_3)_3 + HMnO_4 + 6H_2O.$$

Reakcija yra labai jautri, tik jai kliudo chloridai. Chloridus galima pašalinti nusodinant sidabro nitratu ir paskui nufiltruojant sidabro chlorido nuosėdas.

Persulfatai esant sidabro druskų, oksidina manganą iki permanganato. Reakcija, tur būt, eina pagal schemas:

$$S_2O_8^{--} + 2Ag^+ + 2H_2O \rightarrow Ag_2O_2 + 4H^+ + 2SO_4^{--};$$

$$2M^{++} + 5Ag_2O_2 + 4H^+ \rightarrow 10Ag^+ + 2MnO_4^- + 2H_2O.$$

Reakcija atliekama su silpnai rūgščiu, neturinčiu chloridų, tiriamuoju tirpalu. Į tirpalą pilama 40% amonio persulfato tirpalo ir keli lašai 2% sidabro nitrato tirpalo, paskui pašildoma ir palaukiama keletą minučių. Jei yra bent 0,02 mg Mn 1 ml tirpalo, gaunama raudonai violetinė spalva.

Pastaba. Chloridai turi būti pašalinti iš tiriamojo tirpalo. Dideli rūgščių kiekiai yra kenksmingi.

Reakcija su kalio chloratu. Konc. azoto rūgšties tirpale kalio chloratas išskiria juodas mangano dioksido nuosėdas:

$$Mn(NO_3)_2 + 2KClO_3 = MnO_2 + 2KNO_3 + 2ClO_2.$$

Į tiriamąją medžiagą dedama azoto rūgšties ir sausai išgarinama. Liekanos perpilamos į kolbutę ir apipilamos 5 ml konc. azoto rūgšties. Kolbutė įstatoma į stiklinę su verdančiu vandeniu ir po truputį beriama kalio chlorato miltelių. Netrukus atsiranda juodų mangano dioksido nuosėdų.

Pastabos. Reakcija yra gana jautri, ji tinka manganą atskirti nuo kitų III grupės metalų, reikia tik vengti sieros rūgšties ir reduktorių. Negalima kaitinti su chloratu tiesiog ant liepsnos, nes chloro dioksidas gali smarkiai sprogti.

Mangano dioksidas, manganatai ir permanganatai

Mangano dioksidas pasidaro oksidinant dvivalenčio ir redukuojant šešia — ir septynvalenčio mangano junginius. Įvairūs oksidintojai šarminiame tarpe dvivalenčio mangano junginius paverčia mangano dioksidu:

$$Mn(OH)_2 + Na_2O_2 = 2NaOH + MnO_2;$$

$$Mn(OH)_2 + 2NaOH + Br_2 = MnO_2 + 2NaBr + 2H_2O;$$

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Įvairūs reduktoriai šarminiame, neutraliame ir net silpnai rūgščiame tarpe redukuoja mangano (VI) ir mangano (VII) junginius iki mangano dioksido.

Mangano dioksidas turi oksidintojaus savumų, jisai tirpsta druskos rūgštyje, bet netirpsta konc. azoto rūgštyje.

Manganatai yra nepatvarūs junginiai. Palaida mangano rūgštis iš viso nėra žinoma, nes vandeniniuose tirpaluose ji tuojau suskyla. Skyla ir manganatai, tik lėčiau:

$$3H_2MnO_4 = HMnO_4 + MnO_2 + 2H_2O;$$

$$3Na_2MnO_4 + 2H_2O = 2NaMnO_4 + MnO_2 + 4NaOH.$$

Manganatai yra patvaresni šarminiame tarpe, rūgštys juos tuojau suardo. Manganatai lengvai susidaro, lydant mangano druskas su soda ir salietra ir šarminant permanganatų tirpalus. Manganatai yra žaliõs spalvos.

Permangano rūgštis išsilaiko tik praskiestuose tirpaluose, o koncentruojant tirpalus, ji skyla:

$$4HMnO_4 = 4MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O.$$

Permanganato ionai turi raudonai violetinę spalvą.

Prask. sieros rūgštis, virinama su permanganatais, išskiria mangano dioksidą:

$$4KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 4MnO_2 + 2H_2O + 3O_2 + 4KHSO_4.$$

Konc. sieros rūgštis suardo permanganatus (iš pradžių pasigamina sprogstančių Mn_2O_7 ir $(MnO_3)_2SO_4$ junginių):

$$4KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 4KHSO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O + 5O_2.$$

Konc. druskos rūgštis lengvai redukuoja permanganatus:

$$2HMnO_4 + 14HCl = 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2.$$

Prask. šarmų tirpalai iš lėto, o konc. — greitai suardo permanganatus:

$$4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2.$$

Reduktoriai rūgščiame tarpe redukuoja permanganatus iki dviv̨alenčio mangano, šarminiame — iki manganatų, o neutraliame ir silpnai rūgščiame — iki mangano dioksido.

Sausos mangano reakcijos. Fosforo druskos ir borakso oksidacijos stikleliai gauna nuo mangano junginių violetinę spalvą. Redukcijos stikleliai būna bespalviai.

Mangano junginiai, sulydyti su soda ir salietra, būna žalios spalvos (manganatai).

Kaitinami permanganatai atpalaiduoja deguonį ir virsta manganato ir mangano dioksido mišiniu.

Lašų reakcijos. Ant filtruojamo popieriaus deda lašą tiriamojo tirpalo ir po to amoniakinio sidabro nitrato tirpalo. Jei yra dvivalenčio Mn, atsiranda juoda dėmė.

Pastabos. Dėmę sudaro redukuotas metalinis Ag.

Reikalingam reagentui paruošti imamas sotus sidabro nitrato tirpalas ir pilamas konc. amoniakas, kol išsiskyrusios nuosėdos ištirpsta. Po to pridedama antrą tiek amoniako.

Reakcija pavyksta jau su 0,0007 mg mangano.

Šildant reakcijos jautrumas dar padidėja, bet reikia turėti galvoje, kad šildomą amoniakinį sidabro nitratą gali ir popierius redukuoti iki juodo palaido Ag.

Toji reakcija ypač gerai tinka identifikuojant Mn pliene. Dideli amonio druskų kiekiai kliudo reakcijai.

42. GELEŽIS

Tirpaluose Fe būna 2- ir 3-valentė. Chemišku atžvilgiu dvivalentė geležis yra panaši į Mn (II), o trivalentė — į aliuminį. Dvivalentės Fe junginiai, jau oro deguonies veikiami, oksidinasi iki trivalentės Fe junginių. Metalinė geležis lengvai tirpsta rūgštyse:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2.$$

Dvivalentės geležies reakcijos

Šarmai ir amoniakas Fe (II) druskų tirpaluose išskiria žalsvą geležies hidroksidą:

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Nuosėdos esti nešvariai žalios spalvos, nes prisimaišo oro deguonies oksidacijos produktai — trivalentės geležies junginiai.

Geležies (II) hidroksidas lengvai tirpsta rūgštyse, bet netirpsta amoniake.

Šarminių metalų karbonatai išskiria baltą karbonatą, lengvai tirpstantį rūgštyse ir lengvai besioksiduojantį nuo oro deguonies:

$$FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3 + Na_2SO_4;$$

$$2FeCO_3 + \tfrac{1}{2}O_2 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 2CO_2.$$

Sieros vandenilis ir amonio sulfidas šarminiame tarpe išskiria juodą geležies sulfidą, lengvai tirpstantį rūgštyse.

$$FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS + 2NH_4Cl.$$

Cianidai išskiria rusvą geležies cianidą, tirpstantį reagento pertekliuje, susidarant kalio geležies (II) heksacianidui:

$$FeSO_4 + 2KCN = Fe(CN)_2 + K_2SO_4;$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4Fe(CN)_6.$$

Geležies (II) heksacianido kompleksas — $Fe(CN)_6^{----}$ yra labai patvarus ir beveik visai nerodo geležies reakcijų. Oksidintojai oksidina geležies heksacianidus iki geležies (III) heksacianidų:

$$2K_4Fe(CN)_6 + Br_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KBr.$$

Kalio geležies (II) heksacianidas išskiria iš pradžių baltas nuosėdas, kurios, oro oksidinamos, mėlynuoja:

$$FeSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = K_2SO_4 + K_2Fe \,.\, Fe(CN)_6;$$

$$2K_2Fe \,.\, Fe(CN)_6 + H_2O + O = 2KOH + 2KFe \,.\, Fe(CN)_6.$$

Kalio geležies (III) heksacianido reakcija. Geležies (II) druskos su kalio geležies (III) heksacianidu duoda mėlynų nuosėdų:

$$3FeCl_2 + 2K_3Fe(CN)_6 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KCl.$$

Reakcija yra labai jautri, nes jau minimalūs Fe^{++} kiekiai duoda mėlynų nuosėdų, netirpstančių rūgštyse. Tas nuosėdas suardo šarmai, išskirdami geležies (II) hidroksidą.

Pastabos. Nuosėdų sudėtis priklauso nuo reaguojančių medžiagų koncentracijos, nes čia pasidaro įvairių mėlynos spalvos junginių, pvz. $K[Fe(II)]_2 \,.\, [Fe(III)]_5 \,.\, [Fe(II)(CN)_6]_5$, $KFe(II) \,.\, [Fe(III)]_3 \,.\, [Fe(II)\ (CN)_6]_3$, $KFe(OH)_2H_2Fe(CN)_6$. Kalio geležies (III) heksacianidas oksidina tuos produktus ir ilgainiui pasidaro Berlyno mėlis — $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Reakcija su dimetilglioksimu (Čugajevas). Į geležies (II) druskos tirpalą įdėjus vynuogių rūgšties bei alkoholinio dimetilglioksimo tirpalo ir

gautą mišinį pašarminus amoniaku, atsiranda intensyvi raudona spalva. Ši spalva nėra patvari, nes oro deguonis oksidina geležį (II) į geležį (III) ir spalva pradingsta. Tai reakcijai kenkia nikelis, nes jisai duoda raudonų nuosėdų.

Reakcija su izonitrozo-acetofenonu. Suleidus neutralų, praskiestą geležies (II) druskos tirpalą su 1 ml izonitrozo-acetofenono — $C_6H_6COCHNOH$ tirpalu chloroforme, pridėjus truputį 0,01-N natrio hidrofosfato tirpalo ir gerai suplakus, chloroformo sluoksnis nusidažo mėlynai.

Pastabos. Mėlyna spalva yra kompleksinio $Fe(C_6H_5COCHNO)_2$ junginio. Reakcija yra jautri (0,03 mg Fe). Fe (III) reakcijai nekliudo. Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb ir Hg taip pat duoda spalvų, bet tų metalų nedideli kiekiai neužstoja geležies (II) spalvos.

Trivalentės geležies reakcijos

Šarmai ir amoniakas išskiria rusvas amorfes geležies hidroksido nuosėdas, lengvai tirpstančias rūgštyse:

$$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3 + 3KCl.$$

Sieros vandenilis ir sulfidai šarminiame tarpe išskiria juodų geležies sulfidų ir sieros (Fe_2S_3, FeS, **S**) mišinį. Mat, geležis (III) visų pirma oksidina sieros vandenilį ir tik paskui pasidaro sulfidų.

$$2FeCl_3 + H_2S = 2HCl + 2FeCl_2 + S.$$

Geležies sulfidai tirpsta rūgštyse.

Tirpūs karbonatai išskiria rusvas oksikarbonatų nuosėdas, tirpstančias rūgštyse. Virimo temperatūroje hidrolizė vyksta iki galo ir pasidaro geležies (III) hidroksidas:

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2.$$

Bario karbonatas, suplaktas su vandeniu, išskiria rusvas geležies (III) hidroksido nuosėdas.

$$2FeCl_3 + 3BaCO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3BaCl_2 + 3CO_2.$$

Natrio acetatas kambario temperatūroje duoda tamsiai raudoną tirpią oksidruskę:

$$3FeCl_3 + 9NaCH_3CO_2 + 2H_2O =$$
$$= Fe_3(CH_3CO_2)_7 \cdot (OH)_2 + 9NaCl + 2CH_3CO_2H.$$

Šildant raudoną tirpalą, išsiskiria tolimesnio hidrolizės produkto rusvos nuosėdos:

$$Fe_3(CH_3CO_2)_6(OH)_2CH_3CO_2 + 3H_2O =$$
$$= Fe_3CH_3CO_2(OH)_2O_3 + 6CH_3CO_2H.$$

Tirpalui ataušus dalis nuosėdų vėl ištirpsta.

Tirpūs rodanidai duoda raudonos spalvos $Fe(CNS)_3$ nudažymą:

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl.$$

Pastabos. Toji reakcija yra labai jautri. Raudona spalva kartais atsiranda ir nuo reagentuose, ypač rūgštyse, esančių nežymių geležies pėdsakų.

Nitritai rūgščiame tirpale taip pat duoda su rodanidais tamsiai raudoną spalvą, tačiau ši spalva pranyksta, suplakant mišinį su alkoholiu ar virinant. Geležies rodanido spalva yra patvaresnė.

Karšta azoto rūgštis suardo rodanidus. Jei yra azoto rūgšties, reakciją galima atlikti tik žemoje temperatūroje.

Medžiagos, sudarančios su geležimi kompleksinius junginius, mažina geležies ionų koncentraciją ir tuo kliudo reakcijai (fluoridai, fosfatai, arsenatai, boratai, acetatai, nelakios organinės rūgštys ir t. t.). Reakcijos jautrumą mažina medžiagos, prijungiančios rodanido ionus (pvz. Hg.). Tokiu atveju reakcijos jautrumas padidinamas, dedant reagento didelį perteklių.

Kalio geležies (II) heksacianidas rūgščiame ir neutraliame tirpale išskiria mėlynas Berlyno mėlio nuosėdas:

$$4FeCl_3 + 3K_4Fe(CN)_6 = 12KCl + Fe_4[Fe(CN)_6]_3.$$

Berlyno mėlio sudėtis priklauso nuo reaguojančių tirpalų koncentracijų. Jei yra didelis reagento perteklius, pasidaro tirpus Berlyno mėlis — $FeKFe(CN)_6$. Berlyno mėlio reakcija pasiseka, esant bent 0,002 mg geležies (III) 1 ml tirpalo.

Fosfatai išskiria gelsvai baltą geležies fosfatą:

$$FeCl_3 + Na_2HPO_4 = FePO_4 + HCl + 2NaCl.$$

Nuosėdos lengvai tirpsta rūgštyse, todėl jos gali pasidaryti tik sumažinant vandenilio ionų koncentraciją natrio acetatu.

Pastabos. Veikiant nuosėdas amoniako pertekliumi, pasidaro tirpūs kompleksiniai $Fe(PO_4)_3H_5Na \cdot H_2O$ ir $Fe(PO_4)_2H_2Na \cdot H_2O$ junginiai.

Geležies chlorido pertekliuje nuosėdos taip pat tirpsta.

Fosforo rūgščiai veikiant geležies (III) chloridą, pasidaro tirpus, bespalvis $FePO_4Cl_3H_3$ junginys.

Pirofosfatai išskiria gelsvas $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot 9H_2O$ nuosėdas, tirpstančias reagento pertekliuje, rūgštyse ir amoniake. Čia pasidaro gana patvarūs geležies kompleksai.

Tioglikolio rūgštis — $HSCH_2COOH$ su silpnai rūgščiais geležies (II) ir (III) druskų tirpalais duoda purpurinę arba rožinę spalvą. Reakcija pasiseka, esant 0,001 mg geležies.

Reakcijai atlikti paimami 5 ml tirpalo, pridedama 1 lašas reagento ir pusę ml konc. amoniako.

Spalva, tur būt, priklauso nuo pasidarančio kompleksinio $[Fe(SCH_2COO)_2]^{--}$ iono. Kai tirpale esti tik trivalentė geležis, tai tioglikolio rūgštis ją redukuoja iki dvivalentės, kuri ir sudaro minėtą dvivalentės geležies spalvotą kompleksą.

Kiti metalai kenkia tai reakcijai tik tuomet, kai jų esti labai daug.

Reduktorių veikimas. Visa eilė reduktorių redukuoja geležį (III) iki geležies (II):

$$2FeCl_3 + 2Zn + 2HCl = 2FeCl_2 + 2ZnCl_2 + H_2;$$

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4;$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4.$$

Sausos reakcijos. Geležies junginiai nudažo karštą oksidacijos borakso stiklelį geltonai — raudonai. Šaltas oksidacijos stiklelis yra geltonas arba bespalvis. Borakso redukcijos stiklelis yra žalsvas. Karštas fosforo druskos oksidacijos stiklelis yra geltonai raudonas, o šaltas — rusvas.

Geležies junginiai, kaitinami su soda, pučiamojo vamzdelio liepsnoje duoda metalinės geležies žibučių. Žibučiai sunkiai lydosi ir yra magneto pritraukiami.

16 lent. **Geležies (II) ir (III) jonų reakcijos**

Reagentas	Geležis (II)	Geležis (III)
NH_3	Sunkiai išsiskiria nešvariai žalsvos nuosėdos	Rusvos nuosėdos
$K_4Fe(CN)_6$	Baltos ar žalsvos nuosėdos	Ryškiai mėlynos nuosėdos
$K_3Fe(CN)_6$	Ryškiai mėlynos nuosėdos	Rusva spalva
CNS^-	Silpnai raudona spalva (nuo Fe(III) pėdsakų)	Ryškiai raudona spalva
Dimetilglioksimas	Raudona spalva	Bespalvė

43. CHROMAS

Tirpaluose esti trivalentis ir šešiavalentis chromas. Metalinis chromas tirpsta prask. druskos ir sieros rūgštyse, bet netirpsta azoto rūgštyje.

Trivalenčio chromo reakcijos

Šarmai ir amoniakas chromo druskų tirpaluose išskiria pilkai žalsvas, amorfines chromo hidroksido nuosėdas, tirpstančias rūgštyse, šarmuose ir amoniake:

$$CrCl_3 + 3KOH = Cr(OH)_3 + 3KCl;$$

$$Cr(OH)_3 + KOH = KCrO_2 + 2H_2O.$$

Chromo hidroksidas tirpdamas amoniake sudaro kompleksinius amoniakatus: $[Cr(NH_3)_6]^{+++}$, $[Cr(NH_3)_4H_2O \cdot Cl]^{++}$ ir t. t.

Virinant šarminius ir amoniakinius chromo hidroksido tirpalus, vėl išsiskiria chromo hidroksidas, kuris jau nebetirpsta net ir konc. šarmų tirpaluose. Chromo hidroksidas yra amfoterinė medžiaga, linkusi sudaryti koloidinius tirpalus. Jo savumai kinta su laiku (senėjimas).

Sulfidai ir karbonatai neutraliuose ir šarminiuose tirpaluose išskiria chromo hidroksido nuosėdas. Hidroksidas čia pasidaro kaip chromo karbonato ir sulfido hidrolizės produktas.

Natrio acetatas duoda kompleksinę tirpią druską, patvarią net virimo temperatūroje:

$$3CrCl_3 + 9NaCH_3COO + 2H_2O =$$
$$= Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2CH_3COO + 9NaCl + 2CH_3COOH.$$

Pastaba. Veikiant acetatu gryną chromo druskos tirpalą nuosėdų nepasidaro. Kai drauge su chromu yra geležies ir aliuminio, tai susidaro mišrios kompleksinės druskos, kurios virimo temperatūroje suskyla ir chromas nusėda kartu su geležimi ir aliuminiu.

Oksidintojai šarminiame tarpe oksidina trivalentį chromą iki chromato:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 4NaOH + 3Na_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 2H_2O;$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 10NaOH + 3H_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 8H_2O;$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 16NaOH + 6Br = = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 3Na_2SO_4 + 8H_2O.$$

Tokie oksidintojai kaip kalio permanganatas, švino ir mangano dioksidai, palaidi halogenai, kalio chloratas ir t. t. oksidina chromą iki chromato net ir rūgščiame tirpale.

Chromatų reakcijos

Chromo rūgštis yra žinoma tik tirpaluose. Koncentruojant chromo rūgšties tirpalus, išsiskiria chromo trioksidas:

$$H_2CrO_4 = CrO_3 + H_2O.$$

Chromo trioksido vandeniniuose tirpaluose esti chromato — CrO_4^{--}, hidrochromato — $HCrO_4^-$ ir dichromato — $Cr_2O_7^{--}$ ionų.

Chromatai būna paprasti, pvz., K_2CrO_4 arba kondensuoti, pvz. $K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_3O_{10}$, $K_2Cr_4O_{13}$ ir t. t. Paprastųjų chromatų tirpalai yra geltonos, o kondensuotų — raudonos spalvos. Rūgštinant paprastų chromatų tirpalus, geltona spalva pareina į raudoną, o šarminant kondensuotų chromatų tirpalus, raudona spalva pareina į geltoną. Tatai priklauso nuo reakcijos pusiausvyros pasistūmėjimo:

$$2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftarrows 2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{--} + H_2O.$$

Šarminių metalų, amonio, kalcio ir magnio chromatai yra tirpios medžiagos, stroncio chromatas mažai tetirpsta, o kitų metalų chromatai yra vandenyje netirpios medžiagos. Mineralinėse rūgštyse tirpsta visi chromatai.

Chromo trioksidas ir kai kurie chromatai kaitinami skyla:

$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2;$$

$$2(NH_4)_2CrO_4 = N_2 + 2NH_3 + Cr_2O_3 + 5H_2O;$$

$$4Hg_2CrO_4 = 4Hg + 5O_2 + 2Cr_2O_3.$$

Sidabro nitratas neutraliame ir silpnai rūgščiame chromatų tirpale duoda rusvai raudonas sidabro chromato nuosėdas:

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = AgCrO_4 + 2KNO_3.$$

Toji reakcija yra jautri, kai nėra daug amonio druskų ir halogenidų.

Gyvsidabrio (I) nitratas išskiria kambario temperatūroje rusvas gyvsidabrio (I) chromato nuosėdas, kurios virinamos darosi raudonos:

$$Hg_2(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = Hg_2CrO_4 + 2KNO_3.$$

Toji reakcija yra labai jautri, kai tiriamame tirpale nėra didesnių kiekių azoto rūgšties.

Švino druskos neutraliame ir rūgščiame tirpale, pridėjus natrio acetato, išskiria geltoną švino chromatą:

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3;$$

$$2Pb(NO_3)_2 + Na_2Cr_2O_7 + 2NaCH_3COO + H_2O = \\ = 2PbCrO_4 + 2CH_3COOH + 4NaNO_3.$$

Vandenilio peroksidas oksidina chromatus rūgščiame tarpe iki mėlynos spalvos chromo perrūgštės ($HCrO_5$, H_3CrO_7): $2KHCrO_4 + 5H_2O_2 + H_2SO_4 = 2H_3CrO_7 + K_2SO_4 + 4H_2O$.

Reakcijai atlikti chromato tirpalas parūgštinamas prask. sieros rūgštimi iki silpnai rūgščios reakcijos (lakmus!), pridedama 2 ml eterio, keletą lašų 30 % vandenilio peroksido ir labai atsargiai suplakama. Esant bent 0,2 mg chromo, eterio sluoksnis pamėlynuoja.

Pastabos. Mėlyna chromo perrūgštė yra labai nepatvari ir vandeniniame tirpale labai greit suskyla:

$$2H_3CrO_7 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 4O_2 + 6H_2O.$$

Eteryje chromo perrūgštė yra šiek tiek patvaresnė, tačiau H_2O_2 didelis perteklius, sieros rūgšties didesni kiekiai ar aukšta temperatūra greit ją suardo ir eterio sluoksnyje. Kitą vertus, per maži vandenilio peroksido kiekiai nepagamina chromo perrūgštės.

Norint identifikuoti trivalentį chromą, reikia jį oksidinti natrio peroksidu ir po to ilgai virinti, kad peroksido perteklius susiardytų. Pagaliau, ataušintą chromato tirpalą parūgštinus sieros rūgštimi, atliekama sakytoji reakcija.

Reakcija su difenilkarbazidu — $CO(NH.NHC_6H_5)_2$. Tiriamąjį tirpalą praskiedžia iki 10 ml, silpnai pašarmina amoniaku, paskui parūgština acto rūgštimi iki ryškiai rūgščios reakcijos ir prideda 1 ml difenilkarbazido tirpalo. Jei yra chromato, po 10 min. atsiranda raudona arba violetinė spalva. Reakcija pasiseka, esant chromato koncentracijai daugiau kaip 1 : 1 500 000.

Reakcija su benzidinu — $(NH_2C_6H_4)_2$. Tiriamojo skystimo lašą deda ant porceliano plokštelės, prideda kelis lašus vandeninio natrio peroksido tirpalo, maišo smaila stikline lazdele ir lengvai šildo. Pagaminto skystimo truputį perkelia kapiliariniu vamzdeliu ant filtruojamo popieriaus, stengdamasi, kad nuosėdų būtų ten, kur kapiliaras palietė popierių. Skystimas paplinta ir sudaro bespalvę ar silpnai geltoną zoną. Šalia deda benzidino lašą, kuris plisdamas sudaro savo zoną. Jei yra chromo, tų dviejų zonų susitikimo vietoje pasirodo mėlyna spalva.

Reakcija pavyksta, esant tirpalo laše bent 0,002 mg chromo.

Pastaba. Mėlyną spalvą turi chromatų suoksidintas benzidino acto rūgšties tirpalas. Tasai reakcijos produktas turi $NH_2C_6H_4.C_6H_4NH_2.NHC_6H_4.C_6H_4NH.2CH_3COOH$ sudėtį.

Daugelis reduktorių chromatus redukuoja rūgščiame tarpe. Konc. druskos rūgštis, o dar geriau druskos rūgšties mišinys su alkoholiu, sieros vandenilis ir sieros dioksidas taip veikia:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 2KCl + 7H_2O;$$

$$K_2Cr_2O_7 + 8HCl + 3C_2H_5OH = 3CH_3CHO + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O;$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 8HCl = 2CrCl_3 + 3S + 2KCl + 7H_2O;$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Sausos chromo reakcijos. Chromo junginiai nudažo ir oksidacijos ir redukcijos stiklelius žaliai. Karšti fosforo druskos oksidacijos stikleliai turi ne grynai žalią spalvą, o borakso — rusvą iki raudonos.

Chromo junginiai lydomi su soda ir salietra oksidinasi iki chromatų ir įgauna geltoną spalvą. Jei yra drauge ir mangano, pasidaro žalias manganatas ir užstoja geltoną chromato spalvą.

44. ALIUMINIS

Savo junginiuose aliuminis būna trivalentis. Metalinis aliuminis tirpsta rūgštyse ir šarmuose:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2;$$

$$2Al + 2KOH + 2H_2O = 2AlO_2K + 3H_2.$$

Šarmai ir amoniakas aliuminio druskų tirpaluose išskiria baltas, amorfes hidroksido nuosėdas, tirpstančias rūgštyse ir šarmuose:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4;$$

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O;$$

$$Al(OH)_3 + NaOH = AlO_2Na + 2H_2O.$$

Aliuminio hidroksido nuosėdų pasidaro ir tuomet, kai šarminis aliuminio tirpalas (aliuminatas)paveikiamas amonio chloridu, nes amonio ionai sumažina hidroksilo ionų koncentraciją:

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O.$$

Aliuminio hidroksido tirpimas šarmuose vyksta ne vien tik dėl aliuminatų pasidarymo, bet taip pat ir dėl peptizuojančio šarmų veikimo, kuris aliuminio hidroksido gelį paverčia zoliu.

Amoniako pertekliuje aliuminio hidroksidas beveik netirpsta, nes hidroksilo ionų koncentracija yra per maža.

Aliuminio hidroksido pasidarymo reakcija yra gana jautri, ji pavyksta, esant per 0,5 mg aliuminio.

Skiriant aliuminio hidroksidą iš rūgštaus tirpalo, tirpalas neutralinamas amoniaku ir virimo temperatūroje pridedamas mažas amoniako perteklius. Jei yra mažai aliuminio, nuosėdos atsiranda tik po kelių minučių.

Šarminiuose tirpaluose aliuminio hidroksidas nusodinamas amonio chloridu:

$$NaAlO_2 + NH_4Cl + H_2O = NaCl + NH_3 + Al(OH)_3.$$

Amonio chlorido pridedama gana daug ir trumpą laiką pavirinama.

Sulfidai, karbonatai ir kitos silpnų rūgščių druskos išskiria amorfines aliuminio hidroksido nuosėdas, kaip pasidarančių aliuminio druskų hidrolizės produktą.

Acetatai virimo temperatūroje išskiria amorfines kompleksinio aliuminio acetato nuosėdas, kurios gali vėl ištirpti, mišinį ataušinus. Nusodinimas vyksta juo geriau, juo daugiau pra-

skiestas tirpalas ir juo aukštesnė temperatūra ir pagaliau, juo mažiau yra palaidos azoto rūgšties, sulyginant su acetatu ($NaCH_3COO$).

Reakcija su alizarinu. Alizarino sulforūgšties natrio druska (alizarinas S, raudonas) duoda su aliuminio hidroksidu raudonai rusvos spalvos laką.

Ant sauso filtruojamo popierėlio, impregnuoto prisotintu kalio geležies (II) heksacianido tirpalu, užlašina tiriamojo skystimo lašą. Atsiranda spalvota dėmė, kurios spalva priklauso nuo buvusių kitų metalų (kompleksiniai cianidai). Aplink dėmę susidaro bespalvė vandeninė zona, kurioje esti aliuminis. Kad į tą zoną patektų daugiau aliuminio, lašina ant spalvotos dėmės mažą vandens lašelį. Dabar popierėlį laiko amoniako garuose, paskui suvilgo išorinę bespalvę zoną alizarino alkoholiniu tirpalu ir popierėlį išdžiovina. Jei yra aliuminio, bespalvė zona paraudonuoja.

Pastabos. Jei yra labai mažai aliuminio, amoniaku ir alizarinu veikia kelis kartus.

Reakcija pavyksta, esant kitų metalų 50 kartų daugiau negu aliuminio, o aliuminio surandama net 0,01 mg tirpalo laše.

Reakcija su aurino trikarboksiline rūgštimi — $(C_6H_3)_3(COOH)_3(OH)_3 . CO$. Tiriamas nuosėdas tirpina 2 ml 1-N druskos rūgšties, prideda 2 ml 3-N amonio acetato ir 2 ml 0,1% aurino trikarboksilinės rūgšties amonio druskos tirpalo. Po to gerai suplaka ir leidžia mišiniui pastovėti. Dabar mišinys suleidžiamas su amoniako tirpalu, kuriame yra amonio karbonato. Jei yra aliuminio, atsiranda raudonų nuosėdų.

Pastabos. Chromas, kalcis, stroncis ir baris taip pat duoda spalvotus lakus, bet jie susiardo nuo amoniako ir amonio karbonato.

Silicis, bismutas, švinas, stibis, alavas (IV), gyvsidabris (II) ir titanas (IV) duoda čia baltų nuosėdų.

Geležis duoda rausvų nuosėdų, todėl ji turi būti atskirta. Kai drauge su aliuminiu yra daug kitų metalų, tai aurino reakcija taip atliekama. Į tiriamąjį tirpalą deda 6 ml 2-N natrio hidroksido, pašildo iki virimo, prideda 4 ml 2-N natrio sulfido, suplaka ir filtruoja. Filtratą parūgština druskos rūgštimi, palaiko 40—60° temp. ir filtruoja. Filtratą nugarina iki 4—6 ml ir, atsiradus nuosėdų, dar filtruoja. Į taip paruoštą tirpalą deda 2 ml 36% acto rūgšties ir 1 ml 0,2% aurino trikarboksilinės rūgšties amonio druskos tirpalo. Po to deda mažomis porcijomis nedidelį perteklių (1—2 ml) 10% amonio karbonato tirpalo 8% amoniake ir suplaka. Esant aliuminio bent 2 mg tirpalo litre, atsiranda raudonas lakas ar bent raudona spalva.

Aurino trikarboksilinės rūgšties amonio druska paruošiama, tirpinant rūgštį amoniako pertekliuje ir išgarinant tirpalą sausai.

Reakcija su alkoholiniu alkanos ekstraktu. Į rūgštų aliuminio druskos tirpalą deda alkanos ekstrakto, kol atsiranda ryškiai raudona spalva. Paskui deda 6-N amoniako iki mišinio spalva tampa mėlyna. Po to prideda dar

3—5 ml 6-N amoniako ir palaukia 5 minutes. Esant bent 0,1 mg aliuminio, atsiranda ant skystimo paviršiaus purpuro spalvos lakas, kompaktinės masės pavidalu.

Pastabos. Alkanos ekstraktas paruošiamas, veikiant alkanos miltelius 95% alkoholiu.

Silicio bei titano rūgštys duoda su alkana pilkai mėlynų nuosėdų, o alavas — rausvų.

Chromas, geležis, alavas (II), gyvsidabris, bismutas ir švinas taip pat duoda nuosėdų, tačiau jos nėra panašios į aliuminio nuosėdas.

Reakcija su 1, 2, 5, 8-oksiantrachinonu. 10 ml neutralaus tiriamojo tirpalo suleidžia su 0,25—1 ml mišinio, sudaryto iš 10 dalių 5-N acto rūgšties ir 9 dalių 5-N amoniako. Paskui prideda 0,1% alkoholinio 1, 2, 5, 8-oksiantrachinono tirpalo, suplaka ir palaukia 15—20 minučių. Esant 1 ml tirpalo bent 0,02 mg aliuminio, atsiranda violetinė spalva. Didesni aliuminio kiekiai gali duoti nuosėdų.

Pastabos. Varis ir geležis kenkia tai reakcijai, nes duoda spalvotų nuosėdų.

Alavas, stibis ir bismutas taip pat duoda nuosėdų, bet jas galima ištirpinti pridėjus tartaratų.

Sausos reakcijos. Kaitinant aliuminio druskas su trupučiu kobalto druskų, pasidaro mėlynos spalvos oksidų mišinys. Galima manyti, kad čia pasidaro ir Co aliuminatas-$Co(AlO_2)_2$. Reakcija atliekama užlašinus 1 lašą tiriamojo tirpalo ant magnezijos lovelio ir pridėjus lašelį 1% kobalto nitrato tirpalo. Skystis išgarinamas ir liekanos kaitinamos. Jei yra aliuminio — atsiranda mėlyna spalva.

Pastabos. Kai kurie boratai, fosfatai ir silikatai kaitinami su Co nitratu taip pat duoda mėlyną spalvą, todėl tie junginiai turi būti pašalinti.

Co perteklius labai kenkia reakcijai, nes pasidaro juodų CoO ir Co_3O_4 liekanų.

45. KALCIS

Metalinis Ca ne tik kad lengvai tirpsta rūgštyse, bet ir reaguoja su vandeniu:

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2.$$

Kalcis savo junginiuose visuomet būna dvivalentis.

Amonio karbonatas Ca druskų tirpaluose išskiria baltas Ca karbonato nuosėdas:

$$Ca^{++} + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2NH_4^+.$$

Ką tik gautos nuosėdos atrodo amorfinės, bet pabuvusios, ypač aukštesnėje temperatūroje virsta kristalinėmis. Jos gerai tirpsta rūgštyse, o naujai pagamintos — tirpsta šiek tiek ir amonio chloride, pasidarant kompleksinėms druskoms.

Pastabos. Toji reakcija pasiseka, jei yra bent 0,3 mg Ca 10 ml tiriamojo tirpalo.

Pastaba. Vartojamas laboratorijose amonio karbonatas visuomet turi amonio karbamato — $NH_2CO.ONH_4$ ir hidrokarbonato-NH_4HCO_3 priemaišų. Pasidarę kalcio karbamatas ir hidrokarbonatas neblogai tirpsta vandenyje, ir Ca reakcija pasidaro nejautri. Kad to nebūtų, reikia atlikti reakciją aukštesnėje temperatūroje amoniakiniame tirpale. Aukštesnėje temperatūroje karbamatas virsta karbonatu, o amoniakas paverčia hidrokarbonatą taip pat karbonatu:

$$NH_2CO \cdot ONH_4 + H_2O = (NH_4)_2CO_3;$$

$$NH_4HCO_3 + NH_3 = (NH_4)_2CO_3.$$

Ilgiau virinant amonio karbonato tirpalą, vėl gali pasidaryti hidrokarbonatas:

$$(NH_4)_2CO_3 = NH_3 + NH_4HCO_3.$$

Amonio oksalatas išskiria labai smulkias, baltas nuosėdas:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl.$$

Kalcio oksalatas lengvai tirpsta druskos ir azoto rūgštyse, bet netirpsta acto rūgštyje. Toji reakcija pavyksta, esant kalcio ne mažiau kaip 0,05 mg 10 ml tirpalo.

Natrio hidrofosfatas neutraliuose tirpaluose duoda baltų nuosėdų, lengvai tirpstančių rūgštyse:

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 = CaHPO_4 + 2NaCl.$$

Esant amoniako, pasidaro dar mažiau tirpus fosfatas:

$$3CaCl_2 + 2Na_2HPO_4 + 2NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 2NH_4Cl + 4NaCl.$$

Amonio geležies (II) heksacianidas išskiria smulkias, baltas, kristalines nuosėdas:

$$CaCl_2 + (NH_4)_4Fe(CN)_6 = Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6 + 2NH_4Cl.$$

Reakcija atliekama labai silpnai rūgščiame arba labai silpnai amoniakiniame tirpale. 1 ml tirpalo suleidžiamas su lygiu tūriu alkoholio, pašildoma iki 40—50° ir pridedama truputis naujai paruošto amonio geležies (II) heksacianido tirpalo. Jei yra bent 0,001 mg Ca, atsiranda nuosėdų.

Pastaba. *Magnis čia taip pat duoda nuosėdų, o baris — tik konc. tirpaluose.*

Sausos reakcijos. Ca druskos, ypač Ca chloridas duoda liepsnai rausvai rudą spalvą. Ca fosfatas, sulfatas ir silikatas mažai dažo liepsną, todėl atliekant liepsnos dažymo reakciją, reikia tuos junginius pakartotinai kaitinti redukcijos liepsnoje ir vilgyti druskos rūgštimi. Kartais tuos junginius tenka suardyti virinant su soda.

Ca liepsnai yra būdingi trumpi žybtelėjimai.

46. STRONCIS

Stroncis savo junginiuose esti visuomet dvivalentis. Metalinis stroncis panašiai kaip kalcis tirpsta ne tik rūgštyse, bet ir reaguoja su vandeniu.

Amonio karbonatas stroncio druskų tirpaluose išskiria baltą stroncio karbonatą, tirpstantį rūgštyse (panašiai kaip kalcis).

Sulfatai ir prask. sieros rūgštis išskiria smulkiai kristalines, baltas nuosėdas:

$$SrCl_2 + H_2SO_4 = SrSO_4 + 2HCl.$$

Stroncio sulfatas sunkiai tetirpsta sulfatuose ir sieros rūgštyje ir beveik visai netirpsta alkoholyje. Pridėtas alkoholis pakelia reakcijos jautrumą bent 10 kartų.

Reakcija su sočiu kalcio sulfato tirpalu. Stroncio druskos tirpalą suleidžia su 4—5 tūriais sotaus kalcio sulfato tirpalo ir užvirina. Esant bent 0,2 mg stroncio 1 ml mišinio, išsiskiria baltų nuosėdų.

Pastabos. Vietoj sotaus kalcio sulfato galima imti 0,25% amonio sulfato tirpalas.

Stroncio sulfatas išsiskiria negreit. Visas stroncis teišsiskiria kartais tik po 12 val.

Kalio chromatas išskiria geltoną stroncio chromatą neutraliuose tirpaluose:

$$SrCl_2 + K_2CrO_4 = SrCrO_4 + 2KCl.$$

Stroncio chromatas tirpsta mineralinėse rūgštyse, acto rūgštyje ir amonio chloride (skirtumas nuo bario), bet blogai tetirpsta alkoholyje.

Reakcija su natrio rodizanatu — $(CO.CO.C.ONa)_2$. Ant filtruojamo popieriaus deda neutralaus tiriamojo tirpalo lašą ir kalio chromato tirpalo lašą. Eventualiai esantieji baris ir švinas nusėda chromatų pavidalu. Dabar užlašinus natrio rodizanato tirpalo lašą pasidaro rausva stroncio rodizanato dėmė.

Pastabos. Reakcija pasiseka, esant 1 ml tirpalo per 0,07 mg stroncio. Natrio rodizanato tirpalas yra nepatvarus, todėl reakcijai reikia vartoti naujai pagamintas reagento tirpalas.

Amonio oksalatas išskiria smulkias, baltas nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse ir šiek tiek acto rūgštyje:

$$SrCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = SrC_2O_4 + 2NH_4Cl.$$

Natrio hidrofosfatas reaguoja su stronciu lygiai taip pat, kaip ir su kalciu.

Sausos reakcijos. Stroncio druskos, ypač stroncio chloridas nudažo liepsną karmino raudonumo spalva. Žiūrint į stroncio liepsną pro kobalto stiklą, matyti violetinė spalva, o pro indigo sluoksnį — ryškiai raudona.

47. BARIS

Baris savo junginiuose esti visuomet dvivalentis. Metalinis baris lygiai kaip stroncis ir kalcis tirpsta ne tik rūgštyse, bet ir reaguoja su vandeniu.

Amonio karbonatas bario druskų tirpaluose lygiai kaip su kalciu ir stronciu išskiria bario karbonato nuosėdas, tirpstančias rūgštyse.

Sulfatai ir sieros rūgštis išskiria baltas, smulkias bario sulfato nuosėdas, netirpstančias rūgštyse:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl.$$

Pastaba. Bario sulfato nuosėdos žymiai tirpsta konc. sieros rūgštyje, pasidarant $BaH_2(SO_4)_2$.

Amonio oksalatas išskiria iš nelabai praskiestų bario druskų tirpalų baltas bario oksalato nuosėdas, gerai tirpstančias rūgštyse.

Kalio chromatas išskiria iš neutralių arba acto rūgštimi parūgštintų bario druskų tirpalų geltonas kristalines nuosėdas:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + 2KCl.$$

Reakcija yra labai jautri, tik jai kliudo didesni stroncio kiekiai. Esant stroncio, reakcija atliekama acto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose, nes stroncio chromatas ištirpsta acto rūgštyje.

Kalio dichromatas veikia kaip chromatas, nes vandenyje nusistoja pusiausvyra:

$$K_2Cr_2O_7 \rightleftarrows H_2O + 2KHCrO_4.$$

Hidrochromatas duoda chromato nuosėdų:

$$HCrO_4^- + Ba^{++} = BaCrO_4 + H^+.$$

Reakcija neina iki galo, nes pasidariusi druskos rūgštis tirpina bario chromatą. Druskos rūgščiai sujungti dedama natrio acetato. Tąja reakcija galima rasti 0,1 mg bario 10 ml tirpalo. Kai stroncio ar kalcio yra 150 kartų daugiau negu bario, tai reakcijos jautrumas sumažėja 20 kartų.

Reakcija su natrio rodizanatu — $(CO \cdot CO \cdot C \cdot ONa)_2$. Ant filtruojamo popieriaus uždeda tiriamojo tirpalo ir natrio rodizanato tirpalo lašą. Jei yra bario, atsiranda rausva dėmė, kuri suvilgyta prask. druskos rūgštimi, nepradingsta. Stroncio dėmė pradingsta (žr. 46 psk.). Ši bario reakcija yra labai jautri, stroncis ir kalcis jai nekliudo.

Natrio hidrofosfatas reaguoja su bario druskomis lygiai taip pat, kaip ir su kalcio druskomis.

Sausos reakcijos. Bario druskos, ypač bario chloridas, nudažo liepsną gelsvai žalia spalva.

48. MAGNIS

Junginiuose pasitaiko tik dvivalentis magnis. Metalinis magnis lengvai tirpsta rūgštyse:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2.$$

Daugelis magnio junginių taip pat lengvai ištirpsta rūgštyse.

Amoniakas ir šarmai magnio druskų tirpaluose išskiria baltas, amorfes magnio hidroksido nuosėdas, lengvai tirpstančias rūgštyse ir amonio druskų tirpaluose:

$$MgSO_4 + 2NH_4OH = Mg(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4.$$

Magnio hidroksidas mažai tetirpsta vandenyje, bet ištirpęs neblogai susiskaido į ionus. Jisai yra silpnesnis šarmas kaip bario, stroncio ar kalcio hidroksidai.

Natrio ar kalio karbonatas išskiria magnio oksikarbonato baltas nuosėdas:

$$3MgSO_4 + 3Na_2CO_3 + 4H_2O = Mg_3(OH)_2(CO_3)_2 \cdot 3H_2O + 3Na_2SO_4 + CO_2.$$

Nusodinimas būna pilnas tik tuomet, kai mišinys virinamas ir kai nėra amonio druskų.

Natrio hidrofosfatas, kai yra tirpale amoniako, išskiria baltas, rūgštyse tirpstančias magnio amonio fosfato nuosėdas:

$$MgCl_2 + NH_3 + Na_2HPO_4 = MgNH_4PO_4 + 2NaCl + H_2O.$$

Reakcija atliekama pašarmintame amoniaku tiriamajame tirpale, pridedant pusę tūrio 2-N natrio hidrofosfato tirpalo ir gerai suplakant. Nuosėdų atsiranda kartais tik po pusvalandžio. Jei nuosėdų pasidaro daug, pridedama amonio chlorido. Baltos kristalinės nuosėdos rodo, kad yra magnio.

Toji reakcija atliekama dažnai mikrochemiškai. Tuo tikslu dedama ant stiklo plokštelės silpnai amoniaku pašarmintas tiriamojo tirpalo lašas, o šalia jo 1-N natrio hidrofosfato tirpalo lašas. Lašams susimaišius pasidariusieji kristalai stebimi per mikroskopą. Magnio amonio fosfato padidintus kristalus vaizduoja schemiškai 20 pav. Tatai yra jau pastovėjusių kristalų, žvaigždžių, žirklių, karsto dangčių ir kitokios formos. Aplamai, gražesni kristalai gaunami praskiestuose tirpaluose, vengiant amoniako didelio pertekliaus.

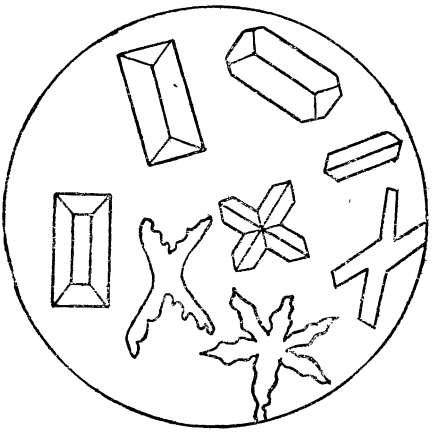
Pastaba. Reakcijai kliudo pirmųjų keturių grupių ionai ir litis. Kalis ir natris kliudo tik tuomet, kai jų yra kelis šimtus kartų daugiau negu magnio. Jei yra ličio, magnis tenka atskir-

ti bario hidroksidu. Kai kalcio yra ne daugiau kaip 50 kartų negu magnio, tai jo kliudymą galima eliminuoti, pridedant citrinos rūgšties.

Reakcija su difenilkarbazidu — $CO(NH.NHC_6H_5)_2$. Tiriamasis tirpalas suleidžiamas su alkoholoniu difenilkarbazido tirpalu, pašarmintu kalio ar natrio šarmais. Gautą skystimą užvirina, filtruoja ir plauna karštu vandeniu, kol nutekantis skystis tampa bespalvis. Jei yra magnio, ant filtro lieka raudonai violetinės nuosėdos.

Pastabos. Toji reakcija yra labai jautri ir labai specifinė, nes kiti metalai nekliudo, reikia tik, kad tiriamajame tirpale nebūtų amonio druskų.

Tą reakciją duoda ne tik magnio ionai, bet ir rūgštyse tirpūs magnio junginiai, kaip fosfatas, oksidas ir kiti.



20 pav. Magnio amonio fosfato kristalai

Reakcija su 1, 2, 5, 8-oksiantrachinonu. 1—2 ml tiriamojo tirpalo suleidžia su keliais lašais reagento (0,1—0,2 g oksiantrachinono alkoholio litre) ir prideda keletą lašų 2-N šarmų. Kitame mėgintuvėlyje tokį pat gryno vandens kiekį suleidžia su reagentu ir šarmais. Jei yra tiriamame tirpale magnio, jisai įgauna kitokią spalvą negu kontrolei paimtas skystimas. Kai magnio esti apie 0,001 mg, atsiranda rugiagėlių spalva, o esant per 0,005 mg, iškrinta mėlynos nuosėdos.

Pastabos. Amoniakas ir amonio druskos mažina reakcijos jautrumą. Esant aliuminio, jisai sulaikomas tirpale, pridėjus daugiau šarmų.

Reakcija su amonio geležies (III) heksacianidu. Neutralus, silpnai acto rūgštimi parūgštintas arba silpnai amoniaku pašarmintas magnio druskos tirpalas suleidžiamas su lygiu tūriu alkoholio. Mišinys pašildomas iki 40—50° ir pridedama truputis amonio geležies (II) heksiacianido tirpalo. Jei yra magnio, atsiranda baltų labai smulkių nuosėdų:

$$MgCl_2 + (NH_4)_4Fe(CN)_6 = Mg(NH_4)_2Fe(CN)_6 + 2NH_4Cl.$$

Pastabos. Reakcija pavyksta, esant per 0,0001 mg magnio 1 ml tirpalo. Kalcis čia elgiasi lygiai taip pat kaip magnis, o baris ir stroncis duoda nuosėdų tik tuomet, kai jų koncentracijos yra didelės.

Amonio geležies heksacianido tirpalas vartojamas naujai paruoštas, nes jisai yra nepatvarus.

49. KALIS

Savo junginiuose kalis esti tik vienvalentis. Metalinis kalis skaido vandenį gamindamas stiprius šarmus:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2.$$

Kalio chloridas ir nitratas blogai tirpsta absoliučiame alkoholyje ir ypač blogai alkoholio ir eterio mišinyje, prisotintame sausu HCl.

Natrio kobalto (III) heksanitritas neutraliuose arba silpnai acto rūgštimi parūgštintuose kalio druskų tirpaluose duoda geltonų kristalinių nuosėdų:

$$2KCl + Na_3Co(NO_2)_6 = K_2NaCo(NO_2)_6 + 2NaCl.$$

Pastabos. Reakcija pavyksta, esant per 0,3 mg kalio 1 ml tirpalo. Praskiestuose tirpaluose nuosėdos ne tuojau pasidaro. Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al ir Fe praskiestuose tirpaluose reakcijai nekliudo. Amonis elgiasi panašiai kaip kalis, todėl amonio druskos turi būti pašalintos kaitinant.

Natrio kobalto heksanitrito paruošimas. 150 g nario nitrito ištirpina 150 ml karšto vandens ir ataušina iki 40°. Nekreipdami dėmesio į išsiskyrusius kristalus, prideda 50 g kristalinio kobalto nitrato ir, nuolat maišydami, prideda po truputį 50 ml 50% acto rūgšties. Mišinį smarkiai suplaka ir pusvalandį leidžia stiprią oro srovę. Po 12—24 val. nufiltruoja eventualiai pasidariusias kalio natrio kobalto heksanitrito nuosėdas. Užuot filtravus, galima skaidrų skystį nupilti sifonu. Skysčio tūris esti apie 200 ml. Į skaidrų skystį prideda 208 ml alkoholio, leidžia nuosėdoms nusistoti, filtruoja per siurbiamąją stiklinę, sausai išsiurbia, 2 kartu perplauna 25 ml alkoholio ir 25 ml eterio ir išdžiovina ore. Sausas natrio kobalto heksanitritas yra, palyginti, patvarus, bet tirpale — skaidosi. Patartina ruošti tik nedidelius reagento kiekius, imant 1 g druskos ir ištirpinant 10 ml vandens.

Perchloro rūgšties vandeninis tirpalas išskiria iš neutralių, rūgščių ar net šarmingų tirpalų baltas kristalines nuosėdas:

$$KCl + HClO_4 = KClO_4 + HCl.$$

Kalio perchloratas šiek tiek tirpsta vandenyje, bet visiškai netirpsta alkoholyje. Natris ir amonis tai reakcijai nekliudo.

Hidro silicio fluoridas išskiria smulkias kristalines nuosėdas

$$2KCl + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 + 2HCl.$$

Reakcija su hidro boro fluoridu. Neutralus kalio druskos tirpalas suleidžiamas su lygiu alkoholio tūriu ir su perteklium hidro boro fluorido:

$$KCl + HBF_4 = KBF_4 + HCl.$$

Pasidariusios nuosėdos esti permatomos. Jos šiek tiek tirpsta vandenyje, bet labai blogai — alkoholyje.

Pastabos. Reakcija yra gana jautri, natris ir amonis nekliudo.

Hidro boro fluoridas taip paruošiamas: 35 g iš karšto vandens iškristalintos boro rūgšties (H_3BO_3) suleidžiama platinos, švino ar parafino inde su 100 g 48% fluoro vandenilio rūgšties; į gautą mišinį dedama boro rūgšties, kol atskirai paimta maža skystimo dalis nebeduoda nuosėdų su švino nitratu; pagaliau visas mišinys suleidžiamas su lygiu alkoholio tūriu.

Liepsnos reakcija. Kalio junginiai nudažo liepsną violetine spalva. Jei yra daug natrio ir ličio, liepsnos spalvą reikia žiūrėti per storesnį indigo sluoksnį. Tokiu būdu perfiltruota šviesa, jei yra kalio, turi raudonai violetinę spalvą.

Indigo sluoksnio vietoj galima naudotis mėlynu storesniu kobalto stiklu. Plonas kobalto stiklas ne pilnai teišskiria ličio nudažymą.

50. NATRIS

Natris savo junginiuose esti vienvalentis. Metalinis natris skaido vandenį gamindamas stiprius šarmus:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2.$$

Natrio chloridas ir nitratas blogai tetirpsta absoliučiame alkoholyje ir ypač blogai — alkoholio ir eterio mišinyje, prisotintame sausu HCl.

Kalio hidro stibiato sotus tirpalas išskiria iš neutralių ar šarmingų natrio druskų tirpalų baltas, kristalines nuosėdas:

$$NaCl + KH_2SbO_4 = NaH_2SbO_4 + KCl.$$

Esant mažai natrio, nuosėdos pasirodo ne iš karto. Nuosėdų iš karto nepasidarius, mišinys paliekamas keliolika valandų ir žiūrima ar nėra kristalinių nuosėdų. Esant didesniems kiekiams amonio druskų arba palaidų rūgščių, nuosėdų pasidaro ir nesant natrio, bet tuomet nuosėdos esti amorfės. Kalio druskos taip pat sumažina reakcijos jautrumą. Jei yra kalio 20 kartų daugiau kaip natrio, reakcija darosi nebepatikima.

Li, Mg, Ca, Sr, Ba taip pat gali duoti nuosėdų.

Labai svarbu, kad reagentas būtų ne labai seniai pagamintas ir skaidrus.

Hidro silicio fluoridas išskiria gleivėtas, smulkiai kristalines nuosėdas, mažai tetirpstančias vandenyje ir dar mažiau alkoholyje:

$$2NaCl + H_2SiF_6 = Na_2SiF_6 + 2HCl.$$

Reakcija su cinko uranilo acetatu. Reikalingas reakcijai reagentas taip paruošiamas: 10 g sauso uranilo acetato — $UO_2(CH_3COO)_2$ apipilama 6 g 30% acto rūgšties ir praskiedžiama vandeniu iki 50 g (A tirpalas); 30 g sauso cinko acetato — $Zn(CH_3COO)_2$ apipilama 3 g 30% acto rūgšties ir praskiedžiama vandeniu iki 50 g (B tirpalas); dar šilti A ir B tirpalai sumaišomi, suplakami ir po 24 valandų gautas mišinys perfiltruojamas.

Reakcija atliekama suleidus 0,5 ml tiriamojo tirpalo su 4 ml reagento arba 2 ml tiriamojo tirpalo suleidžiama su 2 ml reagento ir pridedama 2 ml alkoholio. Esant natrio koncentracijai apie 0,1%, per 10—15 min. pasidaro kristalinių nuosėdų:

$$Zn(CH_3COO)_2 + NaCH_3COO + 3UO_2(CH_3COO)_2 + \\ + 9H_2O = NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O.$$

Pastabos. Cu, Hg, Cd, Ni, Co, Al, Mn, Zn, Ca, Sr, Ba, Mg; NH_4 ir K čia nekliudo, jei jų koncentracijos yra ne didesnės kaip 0,5%. Litis nekliudo, jei jo koncentracija yra ne didesnė kaip 0,1%.

Kalis gali duoti nuosėdų ir tuomet, kai jo koncentracija yra mažesnė negu 0,5%, bet ne anksčiau kaip po 15 minučių.

Sausos reakcijos. Natrio junginiai nudažo liepsną geltona spalva, kuri yra ryški jau nuo 0,000 005 mg natrio. Tokie maži natrio kiekiai gali būti bet kuriame reagente, todėl ir natrio neturintieji reagentai duoda geltoną liepsną, bet tik labai trumpą laiką.

Pastaba. Ant popieriaus užteptas gyvsidabrio jodidas — HgJ_2 natrio liepsnos šviesoje atrodo beveik be spalvos.

51. LITIS

Litis savo junginiuose esti vienvalentis. Metalinis litis skaido vandenį:

$$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2.$$

Ličio hidroksidas yra silpnesnis šarmas, kaip natrio ar kalio hidroksidai.

Sausas ličio chloridas gana gerai tirpsta etilo, amilo alkoholyje ir eterio — etilo alkoholio mišinyje.

Amonio karbonatas išskiria iš koncentruotų ličio druskų tirpalų baltas nuosėdas, tirpstančias rūgštyse ir amonio chlorido tirpale:

$$2LiCl + (NH_4)_2CO_3 = Li_2CO_3 + 2NH_4Cl.$$

Nuosėdų lengviau pasidaro pridėjus amoniako ir pavirinus.

Natrio fosfatas ne labai praskiestuose šarminguose tirpaluose išskiria baltas, kristalines nuosėdas, tirpstančias rūgštyse:

$$3LiCl + NaOH + Na_2HPO_4 = Li_3PO_4 + H_2O + 3NaCl.$$

Reakcijai atlikti tiriamasis tirpalas (Li, Na, K, NH_4 chloridai) išgarinamas sausai, liekanos apipilamos 2 ml alkoholio ir nufiltruojama per labai mažą, sausą filtrą. Į filtratą pridedama 2 ml konc. amoniako, truputį pašildoma, pridedama 1—2 lašai 0,5 — N natrio hidrofosfato ir gerai suplakama. Jei yra ličio, pasidaro baltų, kristalinių nuosėdų.

Sausos reakcijos. Ličio junginiai nudažo liepsną karmino raudona spalva, kuri absorbuojama storo kobalto stiklo arba indigo sluoksnio. Žiūrint pro nestorą kobalto stiklą arba pro nestorą indigo sluoksnį, spalva atrodo violetiškai raudona.

Kadangi natrio liepsnos šviesa nepraeina nei pro indigo, nei pro kobalto stiklą, tai, jei yra natrio, ličio liepsnos spalva stebima pro ploną indigo sluoksnį arba pro ploną kobalto stiklą.

Jei yra drauge dar ir kalio, įnešama į liepsnos vieną šoną magnezijos lazdelė, suvilgyta tiriamuoju tirpalu, o į kitą — grynu kalio druskos tirpalu. Jei yra ličio, tiriamojo tirpalo liepsnos spalva, žiūrint pro ploną indigo sluoksnį, atrodo raudonesnė, kaip grynos kalio druskos tirpalo.

52. AMONIS.

Kompleksinis amonio radikalas — NH_4 vaidina savo junginiuose šarminio metalo vaidmenį. Amonis yra vienvalentis. Amonio hidroksidas yra silpnas šarmas, jo disociacijos laipsnį labai sumažina pridėtos į tirpalą gerai disocijuojančios amonio druskos.

Stiprūs šarmai lengvai suardo amonio druskas, ypač aukštesnėje temperatūroje:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O.$$

Atsipalaiduojančios amoniako dujos gali būti pažintos iš aštraus kvapo, iš duodamų dūmų su druskos rūgšties garais (NH_4Cl), iš pamėlynavimo raudono lakmaus popierėlio ir išskyrimo juodo gyvsidabrio vienvalenčio gyvsidabrio junginiuose.

Reakciją su lakmaus popierėliu galima taip atlikti: į sausą tiglį deda kelis lašus tiriamojo tirpalo arba vandeniu suvilgytos sausos tiriamos medžiagos ir truputį kietų natrio šarmų; tiglį uždengia porceliano arba ir gero stiklo plokštele, kurios apatinėje pusėje prilipdo vandeniu suvilgytą raudoną lakmaus popierėlį; po kelių minučių pamėlynavęs popierėlis rodo esant amoniako.

Jei vietoje lakmaus popierėlio paimsime filtruojamą popierėlį, suvilgytą gyvsidabrio (I) nitratu, tai pajuodęs popierėlis taip pat rodys esant amoniako.

Pastaba. Veikiant šarmams, gali pasidaryti amoniako iš cianidų:

$$KCN + 2H_2O = HCOOK + NH_3.$$

Pikrino rūgšties tirpalas formaldehide sudaro su amoniaku kristalines heksametileno - tetramino pikrato nuosėdas. Reakcijai atlikti paimama į porcelianinį tiglį tiriamojo tirpalo arba vandeniu suvilgytos sausos tiriamos medžiagos, pridedama kietų natrio šarmų ir tiglius uždengiamas laikrodžio stiklu. Laikrodžio stiklo pusėje, nukreiptoje į tiglį, dedamas lašelis 1% pikrino rūgšties tirpalo formaldehide. Jei yra amoniako, lašelyje atsiranda baltų nuosėdų.

Reakcija padaroma jautresne, jei pikrino rūgšties tirpalas formaldehide iš anksto prisotinamas heksametileno - tetramino pikratu.

Natrio kobalto heksanitritas išskiria iš neutralių ar silpnai rūgščių amonio druskų tirpalų geltonas nuosėdas:

$$3NH_4Cl + Na_3Co(NO_2)_6 = (NH_4)_3Co(NO_2)_6 + 3NaCl.$$

Pastaba. Tai reakcijai kliudo kalis, kuris duoda tokias pat nuosėdas.

Neslerio reakcija. Neslerio reagentas (kalio gyvsidabrio (II) trijodido tirpalas šarmuose) išskiria iš amonio druskų tirpalų rausvai rusvas nuosėdas. Jei yra labai mažai amonio, tirpalas nusidažo geltona spalva:

$$2KHgJ_3 + 3KOH + NH_3 = NH_2 . HgO . HgJ + 2H_2O + 5KJ.$$

Pastabos. Kai tiriamajame tirpale esti sunkiųjų metalų druskų, tai jisai pirma veikiamas šarmais, nufiltruojamos išsiskyrusios nuosėdos ir filtrate atliekama Neslerio reakcija.

Neslerio reagento sudėtis yra tokia:

gyvsidabrio (II) jodidas	10 g
kalio jodidas	5 g
natrio hidroksidas	20 g
vanduo	100 ml.

Reagentą ruošiant, gyvsidabrio (II) jodidas grūstuvėlyje sutrinamas su vandeniu į košelę ir su trupučiu vandens suplaunamas į butelį. Po to pridedamas kalio jodidas. Likusiame vandenyje ištirpinamas natrio hidroksidas, tirpalas ataušinamas ir supilamas į pirmąjį tirpalą. Gautas tirpalas nebūna skaidrus, todėl jisai paliekamas stovėti keletą dienų, o paskui nupilamas nuo nuosėdų.

Neslerio reagentą reikia laikyti tamsaus stiklo butelyje ir saugoti nuo šviesos, nes šviesa jį skaldo.

Sausos reakcijos. Kai kurios amonio druskos (NH_4Cl, NH_4Br) kaitinamos sublimuojasi ir nugula šaltesnėse vietose baltų miltelių pavidalu. Kitos amonio druskos kaitinamos susiskaido:

$$(NH_4)_2HPO_4 = HPO_3 + 2NH_3 + H_2O;$$

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O;$$

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

53. HIDROKSILAMINAS

Hidroksilaminas yra vartojamas, paprastai, chlorido — $NH_2OH \cdot HCl$ ir sulfato — $(NH_2OH)_2H_2SO_4$ pavidalu. Tatai yra tirpūs vandenyje reduktoriai. Priklausomai nuo redukuojamos medžiagos ir reakcijos vedimo būdo hidroksilaminas redukuojasi iki N_2, N_2O arba NO.

Felingo reagentas veikiamas hidroksilamino redukuojasi iki geltono vario (I) oksido:

$$2NH_2OH + Cu^{++} + 8OH^- = 7H_2O + N_2O + 2Cu_2O.$$

Jei nėra amoniako, ši reakcija pavyksta esant hidroksilamino koncentracijai 1 : 70 000, o esant amoniako, reakcijos jautrumas sumažėja 10 kartų.

Pastaba. Felingo reagentas susideda iš dviejų tirpalų. Tirpalas (A) yra tai 34,7 g kristalinio vario sulfato tirpalas 500 ml vandens. Tirpalas (B) yra tai 173 g kalio-natrio tartarato ir 52g NaOH tirpalas 500 ml vandens. Abudu tirpalai laikomi atskirai. (A) ir (B) tirpalų lygūs tūriai sumaišomi prieš pat vartojant. Tų tirpalų mišinys ir yra vadinamas Felingo reagentu.

Reakcija su $HgCl_2$. Į tiriamąjį tirpalą įlašina 1 lašą 2-N natrio šarmų ir trina mėgintuvėlio sieneles $HgCl_2$ tirpalu suvilgyta stikline lazdele. Jei yra hidroksilamino, atsiranda pilka smulkaus palaido Hg spalva:

$$2NH_2OH + 2HgCl_2 + 4OH^- = 2Hg + N_2O + 4Cl^- + 5H_2O.$$

Pastaba. Amoniakas duoda melsvą drumstumą, kuris nuo hidroksilamino virsta pilku.

Reakcija su vanadžio rūgštimi. Į parūgštintą šarminių metalų vanadatų tirpalą įlašina tiriamojo tirpalo. Jei yra hidroksilamino, atsiranda mėlyna vanadilo druskų spalva:

$$2HVO_3 + 2NH_2OH \cdot H^+ + 2H^+ = N_2 + 6H_2O + 2VO^{++}.$$

Reakcija su benzoilchloridu. Į tiriamąjį tirpalą dedamas natrio acetato perteklius, kad surištų stiprias rūgštis. Po to plona stikline lazdele dedama

benzoilchlorido pėdsakai, kol pradingsta aštrus kvapas ir plakama 1 min. Suplakus pridedama prask. druskos rūgšties ir keli lašai $FeCl_3$ tirpalo. Jei yra hidroksilamino, pasireiškia violetinė spalva.

Hidroksilaminas redukuoja benzoilchloridą, o redukcijos produktas su $FeCl_3$ duoda violetinę spalvą:

$$NH_2OH + C_6H_5COCl = HCl + C_6H_5CO \,.\, NH \,.\, OH.$$

Nesant amoniako, reakcija pavyksta esant NH_2OH koncentracijai ne mažesnei kaip 1 : 200 000, o esant amoniako, reakcijos jautrumas sumažėja bent 50 kartų.

54. HIDRAZINAS

Hidrazinas lygiai, kaip ir hidroksilaminas vartojamas dažniausiai chlorido arba sulfato pavidalu. Tatai yra stiprus reduktorius.

Jodatai nuo hidrazino redukuojasi iki jodo:

$$4JO_3^- + 5N_2H_4 + 4H^+ = 12H_2O + 5N_2 + 2J_2.$$

Kambario temperatūroje reakcija vyksta pamažu, o šildant — greitai. Reakcijai atlikti imamas jodato tirpalas, parūgštinamas keliais lašais prask. sieros rūgšties, įdedama krakmolo tirpalo, įpilama tiriamojo tirpalo ir pašildoma. Jei yra hidrazino, tirpalui ataušus, pasirodo mėlyna spalva (jodo - krakmolo reakcija, žr. 94 psk.).

Permanganatų parūgštinti tirpalai netenka spalvos pridėjus N_2H_4.

Jodo tirpalai su natrio hidrokarbonatu netenka spalvos pridėjus hidrazino.

Vanadžio rūgšties (parūgštinti) tirpalai aukštesnėje temperatūroje pamėlynuoja:

$$4HVO_3 + N_2H_4 + 8H^+ = 8H_2O + N_2 + 4VO^{++}.$$

Gyvsidabrio dichloridas su natrio šarmais redukuojasi nuo hidrazino iki palaido gyvsidabrio:

$$N_2H_4 + 2HgCl_2 + 4OH^- = 2Hg + N_2 + 4Cl^- + 4H_2O.$$

Aukso druskų šarminiai ir **sidabro** druskų amoniakiniai tirpalai redukuojasi iki palaidų metalų:

$$4Au^{+++} + 3N_2H_4 = 12H^+ + 3N_2 + 4Au;$$

$$4Ag(NH_3)_2^+ + N_2H_4 = 4NH_4^+ + 4NH_3 + N_2 + 4Ag.$$

Benzaldehidas su hidrazino druskomis duoda geltonas kristalines nuosėdas:

$$2C_6H_5CHO + N_2H_4 = 2H_2O + (C_6H_5)_2(HCN)_2.$$

Reakcija geriau pavyksta, esant trupučiui prask. sieros rūgšties. Tatai yra viena geriausių hidrazino reakcijų, jos jautrumas yra 1 : 100 000.

V. TIRIAMOSIOS MEDŽIAGOS PARUOŠIMAS SISTEMINGAI KATIONŲ ANALIZEI

55. MEDŽIAGOS PARUOŠIMAS TIRPINIMUI

Kadangi kokybinės analizės reakcijos daugiausia yra ioninės reakcijos, todėl jos vykdomos vandeniniuose tirpaluose. Tuo būdu paruošti medžiagą analizei reiškia, visas jos sudedamąsias dalis pervesti į tirpalą. Iš to seka, kad vandenyje ar rūgštyse tirpstanti medžiaga jokių ypatingų paruošimų nereikalinga.

Mokantis analizuoti, lygiai kaip ir atsakingą analizinį darbą atliekant, susiduriama ir su tirpiomis ir su netirpiomis medžiagomis. Visų dažniausiai analizuojamoje medžiagoje esti ir tirpių, ir netirpių dalių.

Pradedančiam analitikui yra pravartu turėti daugiau ar mažiau bendrą medžiagų tirpimo supratimą, nes tatai padeda pasirinkti patogiausią medžiagos ištirpinimo būdą.

Aplamai, natūralios medžiagos (mineralai) yra sunkiau ištirpinti, negu tie patys junginiai pagaminti laboratorijoje. Be to, kai kurios medžiagos, pvz. metalų hidroksidai, lengviau tirpsta šviežiai pagaminti negu tam tikram laikui praslinkus. Aukštoje temperatūroje kaitintos medžiagos sunkiau tirpsta negu nekaitintos.

Mineralai. Vandenyje tirpių mineralų, palyginti, mažai težinoma. Iš dažniau sutinkamų vandenyje tirpių mineralų pažymėtini šie: natrio, kalio ir magnio chloridai bei sulfatai ir atitinkamos jų dvigubos druskos. Beveik visus kitus mineralus tenka laikyti vandenyje netirpiais.

Dažniau sutinkamus mineralus sudaro metalų oksidai, karbonatai, sulfidai, silikatai ir fosfatai ir kalcio sulfatas (gipsas). Visi natūralūs karbonatai, sulfidai, fosfatai ir gipsas duodasi ištirpinami stipriose rūgštyse. Tik paprastieji silikatai ($MgSiO_3$, $CaSiO_3$, Zn_2SiO_4) tesiduoda ištirpinami (suardomi) rūgštyse. Tirpalan čia pereina tik metalas, o silicis lieka netirpaus, hidratuoto dioksido pavidalu. Visi sudėtingesnieji silikatai, kaip ortoklazas, albitas ir daugybė kitų, netirpsta (nesusiardo) stipriose rūgštyse. Visus be išimties silikatus suardo fluoro vandenilio rūgštis, bet tasai faktas mažai tepritaikomas kokybinėje analizėje. Silikatams panašių savumų turi daugelis dirbtinių statybinių medžiagų, kaip stiklas, čerpės, plytos, betonas ir t. t. Įvairias molio rūšis taip pat reikia čia priskirti.

Natūralūs oksidai sunkokai teištirpsta rūgštyse. Tokie oksidai kaip Al_2O_3, Cr_2O_3 ir TiO_2 net per ilgesnį laiką nesiduoda rūgščių paveikiami. Kitų metalų oksidus pavyksta per ilgesnį laiką ištirpinti stipriose konc. rūgštyse.

Chemikalai. Tiriamojoje medžiagoje dažniausiai pasitaiko nitratai, chloridai, sulfatai, karbonatai, fosfatai, sulfidai, silikatai, oksidai, hidroksidai ir rečiau — palaidi elementai ir metalų lydiniai.

Visi nitratai yra tirpūs vandenyje. Iš chloridų vandenyje netirpsta tik AgCl, Hg_2Cl_2 ir $PbCl_2$. Iš sulfatų vandenyje netirpsta tik $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, bevandenis $Cr_2(SO_4)_3$ ir mažai tetirpsta $CaSO_4$.

Tik šarminių metalų karbonatai, fosfatai, sulfidai ir silikatai tirpsta vandenyje.

Šarminių ir žemės šarminių metalų oksidai ir hidroksidai tirpsta vandenyje, o kitų metalų oksidai ir hidroksidai yra netirpūs.

Didžioji dalis vandenyje netirpių medžiagų tirpsta stipriose rūgštyse. Iš netirpių rūgštyse medžiagų paminėtinos yra šios: AgCl, HgCl, $PbCl_2$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, AgBr ir AgJ. Palaidi elementai ir metalų lydiniai ištirpsta konc. rūgštyse. Įsidėmėtina, kad juo smulkesnė medžiaga, juo ji lengviau ir greičiau ištirpsta. Tat norint ištirpinti ana-

lizuojamą medžiagą, reikia visų pirma gerai ji susmulkinti. Ypatingos reikšmės turi „netirpios" medžiagos susmulkinimas, kai ji ardoma lydant su $K_2S_2O_7$, Na_2O_2 arba $Na_2CO_3 + K_2CO_3$. Tokiu atveju tiriamosios medžiagos gabalus sudaužo plieniniame grūstuve ir sutrina agato grūstuvėlyje iki smulkiausių miltelių. Agato grūstuvėlyje reikia trinti mažomis porcijomis. Dar geriau yra trinamą medžiagą persijoti per tankų tinklelį ar metalinį sietelį ir ant tinklelio pasilikusius stambesnius gabaliukus sutrinti atskirai ir sumaišyti su persijotais, sutrintais milteliais.

Reikia stengtis tiriamąją medžiagą taip sumaišyti, kad ji taptų homogeniška ir mažose jos porcijose būtų visos, medžiagą sudarančios, dalys.

Kai tiriamoji medžiaga yra tirpi, galima jos labai nesmulkinti.

Analizuojami metalai turi būti druožlių ar piuvenų pavidalu.

56. MEDŽIAGOS TIRPINIMAS KATIONŲ ANALIZEI

Tirpinant tiriamąją medžiagą, reikia turėti galvoje, kad jos atskiros sudedamosios dalys gali būti tirpios vandenyje arba rūgštyse, o tirpinimo metu gali pasidaryti junginiai ne tik vandenyje, bet ir rūgštyse netirpūs. Sakysime, kad sausą analizuojamą medžiagą sudaro: NaCl, Na_2CO_3, $AgNO_3$ ir $Ca(NO_3)_2$. Bet kuri tų druskų paimta atskirai tirpsta vandenyje, o jų mišinį apipylus vandeniu, vyksta tokios reakcijos:

$$NaCl + AgNO_3 = NaNO_3 + AgCl;$$

$$Na_2CO_3 + Ca(NO_3)_2 = 2NaNO_3 + CaCO_3.$$

Tuo būdu pasilieka vandenyje ištirpęs natrio nitratas, o nuosėdose — rūgštyse tirpus kalcio karbonatas ir rūgštyse netirpus sidabro chloridas.

Kitas pavyzdys. Analizuojamą medžiagą sudaro $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ ir $CaCO_3$. Tirpindami vandenyje gautume švino ir sidabro nitratų tirpalą ir kalcio karbonato nuosėdas, o tirpin-

dami druskos rūgštyje gautume kalcio chlorido tirpalą ir sidabro bei švino chloridų nuosėdas, tirpindami azoto rūgštyje gautume visų trijų nitratų tirpalą. Vadinasi, azoto rūgštis tuo atveju yra tinkamiausias tirpiklis.

Iš duotų pavyzdžių seka, kad analizuojamai medžiagai tinkamo tirpiklio parinkimas yra labai svarbus dalykas. Deja, nežinant tiriamos medžiagos sudėties, negalima parinkti jai tinkamiausio tirpiklio. Tat vadovaujantis teoriniais samprotavimais ir grynai praktiniais sumetimais, reikia bandyti įvairius tirpiklius. Tiems bandymams imama labai maži tiriamosios medžiagos kiekiai. Dažniausiai vartojami tirpikliai yra vanduo, druskos ir azoto rūgštys bei tų rūgščių mišinys, o atskirais atvejais — stiprūs šarmai, amoniakas ir kitokie skysčiai.

Tirpinimas vandenyje. Kiekviena tiriamoji medžiaga pirmiausia bandoma ištirpinti vandenyje. Dažnai pavyksta ištirpinti vandenyje žymi mišinio dalis, o kartais ir visa medžiaga vandenyje ištirpsta.

Vandenį reikia imti pakartotinai, vis gerai suplakant mėgintuvėlyje su tirpinama medžiaga. Nusistojęs tirpalas nupilamas ir imama nauja vandens porcija. Baigiant tirpinti, vartojamas karštas vanduo.

Norint nustatyti ar daug medžiagos vandenyje ištirpo, keli gautojo tirpalo lašai išgarinami ant platininės skardos ir žiūrima sausų liekanų kiekis.

Neištirpusią vandenyje medžiagą, nors jos būtų ir labai maža, nufiltruoja arba nudekantuoja ir mėgina tirpinti rūgštyse.

Tirpinimas druskos rūgštyje. Maža tiriamosios medžiagos dalis dedama į mėgintuvėlį arba neištirpusi vandenyje medžiaga perkeliama į porcelianinę lėkštelę ar kolbutę, apipilama druskos rūgštimi ir šildoma ilgesnį laiką. Medžiagai ne visai ištirpus, skystimą nudekantuoja, o liekanas dar keletą kartų veikia praskiesta druskos rūgštimi. Pagaliau, likusią, neištirpusią dalį apipila konc. druskos rūgštimi ir gana ilgai pavirina. Reikia stengtis vartoti kiek galima mažiau rūgšties, nes dideli

rūgšties kiekiai apsunkina tolimesnę analizę. Negalima nutylėti, kad tam tikrais atvejais pilnai ištirpsta tik ilgai ir intensyviai veikiant rūgštimi.

Visos druskos rūgšties ekstrakto porcijos sujungiamos į vieną ir garinamos iki mažo tūrio. Tame tirpale gali būti visi kationai išskiriant Ag^+, Hg^+ ir iš dalies Pb^{++}.

Druskos rūgšties ekstraktas dažniausiai suleidžiamas kartu su vandeniniu ekstraktu ir analizuojamas kartu. Tam tikrais atvejais patartina tuodu ekstraktų analizuoti atskirai. Sakysime, tuomet, kai tiriamojoje medžiagoje yra Na_2SO_4 ir $BaCO_3$, sulfato ionai esti vandenyje, o bario ionai — druskos rūgštyje. Sumaišius tirpalus pasidarytų rūgštyse netirpus $BaSO_4$. Be to, atskira ekstraktų analizė naudinga tuomet, kai vandenyje ištirpsta daug medžiagos. Nesant čia bendrų taisyklių, tenka kiekvienu atveju spręsti klausimą, ar analizuoti pavienius ekstraktus, ar sujungtą vieną ekstraktą.

Pastabos. Tirpinant druskos rūgštyje gali susidaryti komplikacijų, pvz., gali pasidaryti netirpių chloridų (AgCl, Hg_2Cl_2 ir $PbCl_2$); virinant ilgesnį laiką, gali išgaruoti $AsCl_3$, $SnCl_4$ ir $HgCl_2$; druskos rūgštis gali pakeisti tiriamosios medžiagos sudėtį, pvz., polisulfidai ir tiosulfatai gali išskirti palaidos sieros nuosėdų; chromatai, manganatai ir permanganatai gali oksiduoti karštą, konc. druskos rūgštį iki palaido chloro, o patys virsta Mn^{++} ir Cr^{+++}.

Tirpinimas azoto rūgštyje. Mažą tiriamosios medžiagos kiekį arba neištirpusias vandenyje ar druskos rūgštyje liekanas apipila praskiesta azoto rūgštimi ir šildo ilgesnį laiką. Ne visai ištirpus, tirpinimą pakartoja. Pagaliau, likusią neištirpusią dalį apipila konc. azoto rūgštimi ir virina gana ilgą laiką. Kai tirpimo procesas atrodo jau sustojęs, konc. azoto rūgšties tirpalą praskiedžia vandeniu, nufiltruoja arba nudekantuoja nuo neištirpusių liekanų. Konc. azoto rūgšties ekstraktus garina iki mažo tūrio, kad pašalintų rūgšties perteklių. Po to visas azoto rūgšties ekstrakto porcijas sujungia į vieną.

Kai tiriamoje medžiagoje nėra Ag^+, Hg^+ ir Pb^{++}, tad azoto rūgšties ekstraktas sujungiamas su druskos rūgšties ekstraktu,

nugarinamas iki mažo tūrio ir analizuojamas. Jei yra medžiagoje minėtų ionų, paruošiamas vandeninis ir azoto (prask.) rūgšties ekstraktas ir jie sujungti analizuojami.

Ir čia dėl ekstraktų jungimo nedaug ką galima pasakyti. Vienais atvejais geriau yra analizuoti sujungtus, o kitais — pavienius ekstraktus.

Pastabos. Tirpinant azoto rūgštyje taip pat gali susidaryti tam tikrų komplikacijų, pvz., gali pasidaryti netirpūs hidratuoti SnO_2 ir Sb_2O_5; sieros junginiai gali oksiduotis iki sulfatų ir dėl to gali pasidaryti netirpių sulfatų ($BaSO_4$); be to, gali išsiskirti palaidos sieros; žemesnio valentingumo ionai oksiduojami iki aukštesnio valentingumo ionų Fe(II) į Fe(III), As(III) į As(V); palaidi metalai kaip geležis, aliuminis ir chromas pasidaro „pasyvūs" ir neištirpsta.

Tirpinimas azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Kai kuriuos sulfidus ir tauriuosius metalus (Au, Pt) tirpina kalbamas mišinys. Tasai mišinys sudaromas iš vieno tūrio konc. azoto rūgšties ir trijų tūrių konc. druskos rūgšties. Mišinys ruošiamas tik prieš pat jį vartojant.

Kituose tirpikliuose neištirpusios liekanos suplaunamos vandeniu į porcelianinę lėkštelę, vanduo nugarinamas beveik sausai, liekanos apipilamos rūgščių mišiniu ir šildoma. Jei ir dabar dar neištirpsta, tad pridedama konc. druskos rūgšties ir truputis konc. azoto rūgšties ir pavirinama. Po to elgiamasi kaip druskos ar azoto rūgšties atveju.

Kiti tirpikliai. Atskirais atvejais rūgštyse neištirpusias liekanas pavyksta ištirpinti kai kurių medžiagų tirpaluose.

Stiprių šarmų tirpaluose (KOH) gali ištirpti alavo, stibio ir arseno sulfidai, tirpalą parūgštinus, jie vėl nusėda.

Čia gali ištirpti švino sulfatas, rūgštiniai oksidai ir palaidi elementai kaip siera, silicis, fosforas ir boras.

Amoniako tirpalą galima vartoti tuomet, kai tiriamoje medžiagoje esti netirpių sidabro junginių, kaip AgBr, AgJ, AgCN, AgCNS. Tie junginiai veikiami ilgesnį laiką druskos ir azoto rūgšties mišiniu pavirsta sidabro chloridu, kuris neblogai ištirpsta amoniake. Parūgštintas amoniakinis AgCl tirpalas vėl išskiria sidabro chlorido nuosėdas.

Amoniako ir konc. amonio acetato tirpale gali ištirpti $PbSO_4$.

Konc. druskos rūgšties ir bromo mišinyje, konc. druskos rūgšties ir H_2O_2 mišinyje duodasi ištirpinti metalų sulfidai ir patys palaidi metalai.

57. NETIRPIOS MEDŽIAGOS IR JŲ SUARDYMAS

Vandenyje ir rūgštyse neištirpusi tiriamosios medžiagos dalis vadinama „netirpia medžiaga". Tatai gali būti —

1. Sulfatai: $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ ir bevandenis $Cr_2(SO_4)_3$.
2. Sidabro junginiai: AgCl, AgBr, AgJ, AgCN ir AgCNS.
3. Oksidai: Sb_2O_3, Sb_2O_4, SnO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, $FeO \cdot Cr_2O_3$ ir SiO_2.
4. Visi sudėtingieji silikatai.
5. Fluoridai: CaF_2, Na_3AlF_6 ir kiti.
6. Sulfidai: SnS_2, As_2S_3, As_2S_5 ir ypač dvigubi sulfidai.
7. Kompleksiniai sunkiųjų metalų ypač Fe(II) ir Fe(III) cianidai.
8. Lydytas švino chromatas.
9. Palaidi elementai, kaip C, Si, S, B ir kai kurie karbidai (karborundas).

Kurios rūšies yra netirpi medžiaga, reikia nustatyti paruošiamųjų reakcijų keliu ir tik po to galima imtis tinkamų priemonių jai suardyti.

Sulfatai pažįstami kepenų reakcija (žr. 28 psk.). Sulfatai suardomi lydant juos su soda.

Halogenidai pažįstami redukavus juos cinku (žr. 29 ir 92 psk.). Halogenidai suardomi, lydant juos su šarminių metalų karbonatais arba su kalio hidrosulfatu.

Stibio ir alavo oksidai pažįstami iš metalinio žirnelio, gaunamo redukuojant juos ant anglies (žr. 28 psk.).

Geležies, chromo ir aliuminio oksidai virinant konc. druskos rūgštyje šiek tiek ištirpsta ir su amoniaku duoda hidroksido nuosėdas.

Rūgštiniai oksidai (Sn, Sb, Si) susiardo lydant su šarminių metalų karbonatais, o Fe, Cr ir Al suardomi lydant su kalio hidrosulfatu.

Silikatai duoda skeleto reakciją (žr. 27 psk.). Silikatai suardomi šarminių metalų karbonatais.

Fluoridai ir fluoro silikatai šildomi su konc. sieros rūgštimi atpalaiduoja aštraus kvapo fluoro vandenilį, kuris išskiria silicio rūgšties nuosėdas ant vandeniu sušlapintos stiklinės lazdelės. Fluoridai suardomi kaitinant konc. sieros rūgštyje ar lydant su kalio hidrosulfatu.

Sulfidai pažįstami iš atpalaiduojamo sieros vandenilio, šildant su druskos rūgštimi (event. pridėjus cinko). Geriausiai susiardo lydant su kalio hidrosulfatu. Natrio karbonatas gerai suardo tik rūgščios prigimties sulfidus.

Cianidai šildomi su prask. sieros rūgštimi atpalaiduoja HCN (atsargiai!), o kaitinami stikliniame vamzdelyje atpalaiduoja amoniaką. Cianidai suardomi kaitinant su konc. sieros rūgštimi, lydant su kalio hidrosulfatu arba su šarminių metalų karbonatais.

Švino chromatas susiardo lydant jį su šarminių metalų karbonatais.

Netirpioms medžiagoms suardyti tinkamiausias būdas priklauso nuo jos sudėties. Kadangi netirpią medžiagą gali sudaryti įvairūs junginiai, tai, pasirenkant ardymo būdą, reikia turėti galvoje visas sudedamąsias dalis ir naudoti efektingiausią, t. y. daugiausia netirpių medžiagų suardantį metodą. Tenka pasakyti, kad lydymas su šarminių metalų karbonatais ir yra visų efektingiausias medžiagų suardymo būdas.

Virinimas konc. sodos tirpale. Virinant tame tirpale susiardo bario, stroncio, kalcio ir švino sulfatai. Pati virinimo operacija atliekama tuo būdu, kad nuosėdos apipiltos konc. sodos tirpalu virinamos bent 15 min. nudekantuojamos ir tatai pakartojama 2—3 kartus. Likusios nuosėdos nufiltruojamos ir gerai perplaunamos vandeniu. Rūgštyse netirpūs sulfatai čia pavirsta rūgštyse tirpiais karbonatais:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Tuo būdu nuosėdų sudėtis pakitėja, nes sulfatai virsta karbonatais, o sulfato ionai pereina į tirpalą. Nufiltruoti karbonatai lengvai ištirpsta azoto rūgštyje, tik reikia gerai perplauti likusias nuosėdas, kad jose neliktų sulfato ionų. Neišplauti sulfato ionai vėl gali sudaryti rūgštyse netirpius sulfatus:

$$Ba^{++} + SO_4^{--} = BaSO_4.$$

Jei po virinimo su soda parūgština mišinį azoto rūgštimi, tai virinimas nueina niekais, nes ištirpę karbonatai (metalų) reaguoja su tirpalan patekusiais sulfato ionais ir vėl pasidaro anksčiau buvusieji, rūgštyse netirpūs, sulfatai.

Lydymas su $Na_2CO_3 + K_2CO_3$. Tasai lydomas mišinys suardo bevandenį chromo sulfatą, sidabro junginius, silikatus, sulfidus, švino chromatą ir taip pat bario, stroncio, kalcio ir švino sulfatus. Lydymas atliekamas nikeliniame arba porcelianiniame tiglyje. Ardomoji medžiaga sumaišoma su 6—10 dalių bevandenio kalio — natrio karbonatų mišiniu ir kaitinama degiklio liepsna, kol sulydyta masė tampa skaidri. Iš pradžių reikia kaitinti atsargiai, kad neišsitaškytų. Lydymas atliekamas per 15—30 min. Įkaitęs tiglis paimamas replėmis ar pincetu ir jo dugnas įstatomas į šaltą vandenį, kad staiga aušdama masė atitrūktų nuo tiglio sienelių ir duotųsi lengvai išimama. Išimta iš tiglio sustingusi masė (arba su tigliu) dedama į lėkštelę su vandeniu ir šildoma kol išsileidžia (tiglis išimamas).

Nesant bario, stroncio ir švino sulfatų, išsileidusi masė ištirpinama druskos rūgštyje, išgarinama sausai, liekanos ištirpinamos konc. druskos rūgštyje, kad atskirtų silicio rūgštį. Po to analizuojama.

Jei yra bario, stroncio ir švino sulfatų, išsileidusi masė nufiltruojama ir gerai perplaunama vandeniu, kad atskyrus bario ir kitus karbonatus nuo tirpale esančių sulfato ionų. Nuosėdos veikiamos druskos rūgštimi (kaip pirmuoju atveju) ir analizuojamos. Filtratas, parūgštintas druskos rūgštimi, sausai išgarinamas, išskiriama silicio rūgštis (kaip pirmuoju atveju) ir analizuojamas atskirai.

Jei yra sidabro junginių, elgiamasi kaip antruoju atveju su tuo tik skirtumu, kad rūgštinama ir tirpinama ne druskos, bet azoto rūgštyje.

Suprantama, kad vartojant nikelinį tiglį lydymo metu tiriamoji medžiaga užsiteršia nikeliu.

Lydymas su $Na_2CO_3 + K_2CO_3 + S$. Tasai mišinys suardo stibio ir alavo oksidus. Netirpi medžiaga sumaišoma porceliano tiglyje su 1 dalimi smulkios sieros ir 3 dalimis $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ mišinio ir iš viršaus užberiama to paties mišinio. Kaitinti reikia atsargiai, kad siera nesublimuotų. Po pusvalandžio sulydytą masę ataušina, ekstrahuoja karštu vandeniu ir pagaliau nufiltruoja. Filtrate esti alavo, stibio ir eventualiai arseno tiodruskės:

$$2SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 9S = 2Na_2SnS_3 + 2CO_2 + 3SO_2.$$

Parūgštinus filtratą druskos rūgštimi susiardo tiodruskės ir nusėda atitinkami sulfidai, kurie nufiltruojami ir analizuojami. Su sulfidais čia gali išsiskirti ir silicio rūgštis.

Lydymas su Na_2O_2. Lydant su natrio peroksidu susiardo bevandenis chromo sulfatas, aliuminio, chromo ir alavo oksidai, netirpūs sulfidai, o palaida anglis, silicis, boras ir siera pavirsta tirpiais junginiais.

Patsai lydymas atliekamas nikeliniame tiglyje. Į tiglį dedama 8—10 kartų tiek natrio peroksido, kiek turima netirpios medžiagos, ir atsargiai sulydoma. Po to pridedama netirpi medžiaga ir lydoma, kol sulydyta masė tampa skaidri (3—20 min). Ataušusį tiglį įdeda į porcelianinę lėkštelę ir apipila 15—20 ml šalto vandens. Tiglį paguldo ant šono, o lėkštelę uždengia laikrodžio stiklu. Po 5—10 min. išplauna tiglį galimai mažesniu (5 ml) kiekiu vandens ir išima jį iš lėkštelės. Lėkštelės turinį pašildo ant vandens vonios, perpila į stiklinę, labai atsargiai neutralizuoja druskos rūgštimi, prideda 5 ml konc. druskos rūgšties perteklių ir dar pašildo ant vandens vonios. Eventualiai likusias neištirpusias nuosėdas nufiltruoja ir ilgesnį laiką pavirina su (konc.) druskos rūgštimi.

Nuo natrio peroksido alavas virsta tirpiu natrio stanatu, bet, to nepaisant, dalis alavo gali likti nuosėdose, kurios ir ištirpinamos konc. druskos rūgštyje.

Abudu sujungti tirpalai analizuojami.

Lydymas su kalio disulfatu — $K_2S_2O_7$. Kalio disulfatas suardo Al_2O_3, fluoridus ir cianidus. Lydoma kvarco arba porceliano tiglyje, kuriame sulydo (degiklio liepsna) kalio disulfato 2—3 g ir po truputį prideda ardomą medžiagą. Po to tiglį uždengia ir kaitina apie 20 min. taip, kad tiglio dugnas tamsiai raudonuotų. Pabaigus lydymą ir ataušus tigliui, sulydyta masė išimama iš tiglio (peiliuku ar mentele), gerai sutrinama grūstuvėlyje, apipilama šaltu vandeniu ir ilgokai palaikoma. Neištirpusias vandenyje liekanas nudekantuoja ir virina konc. druskos rūgštyje, vis pridėdami naujas rūgšties porcijas. Vandeninį ir druskos rūgšties ekstraktą pagaliau sujungia ir analizuoja.

Kalio disulfato veikimas pasireiškia tuo, kad aukštoje temperatūroje atsipalaiduojąs sieros trioksidas yra labai veiklus:

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3;$$

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3.$$

Kaitinimas su $CaCO_3$ ir NH_4Cl mišiniu. Tasai būdas vartojamas netirpiems silikatams suardyti, ieškant šarminių metalų. Labai stropiai susmulkinta tiriamoji medžiaga sumaišoma platinos ar nikelio tiglyje su 1 dalimi sauso amonio chlorido ir 6 dalimis kalcio karbonato. Pradžioje kaitina atsargiai, o kai nustoja eiti amonio chlorido garai, smarkiai pakaitina. Mišinys nesusilydo, tik sukempa. Sukepusi masė ekstrahuojama vandeniu ir nufiltruojamos neištirpusios dalys. Filtratas veikiamas amonio sulfidu, kad atskirtų Ni ir amoniaku bei amonio karbonatu, kad atskirtų Ca. Po to ieškoma kalio, natrio ir ličio.

Šildymas su konc. H_2SO_4. Aukštos temperatūros sieros rūgštis suardo kompleksinius cianidus ir fluoridus. Konc. sie-

ros rūgšties veikimas yra panašus lydomo kalio disulfato veikimui. Ardomoji medžiaga apipilama konc. sieros rūgštimi ir pavirinama:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 18H_2SO_4 + 18H_2O = 18CO + 9(NH_4)_2SO_4 + 3FeSO_4 + 2Fe_2(SO_4)_3.$$

58. KENKSMINGŲ MEDŽIAGŲ PAŠALINIMAS

Labai dažnai fluoridai, silikatai, kompleksiniai cianidai, fosfatai, organiniai junginiai ir net boratai kliudo atskirti vienus kationus nuo kitų. Sakytos medžiagos, nors jos ir būtų tirpios, turi būti pašalintos iš tiriamosios medžiagos tam tikru analizės eigos metu.

Fluoridai galima pašalinti garinant tiriamąją medžiagą platinos inde su konc. sieros rūgštimi arba lydant su kalio disulfatu, kaip 57 psk. aprašyta. Platinos indai čia reikalingi tam, kad atsipalaiduojantis fluoro vandenilis negadintų silicio turinčių indų ir pačios medžiagos neužterštų silicio junginiais.

Fluoridai taip pat pasišalina, garinant medžiagą su konc. azoto rūgšties ir amonio nitrato mišiniu arba garinant su konc. azoto rūgšties ir SiO_2 mišiniu (išlekia SiF_4).

Silicio rūgštis pašalinama (suardžius silikatus) garinant tiriamąją medžiagą 2 kartus su konc. druskos rūgštimi iki sauso ir sausas liekanas pašildžius iki 120°. Pašildytos liekanos gerai maišomos su praskiesta druskos rūgštimi ir vandeniu ir išsiskyrusi dehidruota silicio rūgštis nudekantuojama arba nufiltruojama.

Kompleksiniai cianidai pašalinami iš tiriamosios medžiagos, juos suardant, t. y. garinant su konc. sieros rūgštimi arba lydant su $K_2S_2O_7$, kaip prie netirpių medžiagų ardymo 57 psk. aprašyta.

Boro rūgštis pašalinama pavertus ją lakiu metilo esteriu (žr. H_3BO_3 reakcijas 79 psk.). Tasai boro rūgšties pašalinimo būdas nėra labai tobulas, bet nedideli boro rūgšties kiekiai mažai tekliudo analizei, ypač esant didesnei amonio chlorido koncentracijai.

Fosforo rūgštis

Prieš pradedant trečiosios analizinės grupės (Co, Ni, Mn, Zn, Fe, Al, Cr) atskyrimo operacijas reikia visuomet įsitikinti ar tiriamoje medžiagoje nėra fosforo rūgšties, kuri labai komplikuoja tolimesnę analizės eigą (žr. 63 psk.).

Fosforo rūgšties radimas. Mažą dalį tiriamojo skystimo (1 ml) garina beveik sausai, prideda 1—2 ml konc. azoto rūgšties ir vėl garina beveik sausai. Liekanas ištirpina 1 ml prask. azoto rūgšties, perpila į mėgintuvą, prideda 5 ml amonio molibdato tirpalo, pašildo (ne aukščiau kaip 70°) ir palaukia 5—15 min. Jei yra fosforo rūgšties, išsiskiria geltonos nuosėdos:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 = (NH_4)_3(MoO_3)_{12}PO_4 + 12H_2O + 21NH_4NO_3.$$

Pastabos. Reakcija pavyksta, esant bent 0,005 mg fosforo rūgšties 1 ml tirpalo.

Ilgai šildant amonio molibdatą azoto rūgšties tirpale, pasidaro geltonų molibdeno rūgšties nuosėdų ir nesant fosforo rūgšties.

Čia reikalingas amonio molibdato tirpalas paruošiamas tokiu būdu. 150 g sauso amonio molibdato tirpina 1 litre šilto vandens ir sumaišo su 1 litru azoto rūgšties lyg. sv. 1,2.

Alavo rūgšties metodas. Fosforo rūgštis pašalinama adsorbavus ją alavo rūgštimi. Tuo tikslu išgarina iki sauso tiriamąjį tirpalą, liekanas apipila 5 ml prask. azoto rūgšties ir dar kartą sausai išgarina. Tatai daroma druskos rūgščiai pašalinti, nes druskos rūgštis trukdo fosforo rūgšties adsorbciją.

Po antro garinimo likusias liekanas apipila 5—10 ml 2-N azoto rūgšties ir prideda truputį „alavo rūgšties" reagento. Mišinį virina 5—10 min. vis papildydami nugaravusią azoto rūgštį (prask.), kad tiriamoji medžiaga nevirstų tiršta košele.

Po to, lašą nusistojusio skystimo suleidžia su 0,5 ml amonio molibdato tirpalo, kad patikrintų, ar nebėra fosforo rūgšties. Pasidarius geltonų nuosėdų (dar esant fosforo rūgšties), dedama nauja porcija alavo rūgšties ir vėl virinama, kaip pirmuo-

ju atveju. Dedama alavo rūgšties ir virinama, kol tik tirpalas neberodo fosforo rūgšties reakcijos, po to filtruojama.

Fosforo rūgščiai pašalinti reikia nemaža „alavo rūgšties" reagento, kuris pridedamas ne iš karto, bet po truputį. Prie 20 ml azoto rūgštimi parūgštinto tiriamojo tirpalo reikia pridėti apie arbatinį šaukštelį „alavo rūgšties" gelio.

Čia reikalingas alavo rūgšties gelis taip paruošiamas: metalinis alavas (15 g) apipilamas penkis kartus didesniu konc. azoto rūgšties kiekiu ir pridedama antra tiek vandens; azoto rūgštis ir vanduo imami ataušinti ledu iki 0°; vykstant reakcijai taip pat aušinama ledu; alavui sureagavus, pridedama litras vandens, sumaišoma ir paliekama nusistoti; pasidaręs alavo rūgšties gelis nudekantuojamas, nufiltruojamas per drobę ir gerai perplaunamas karštu vandeniu; drebučių pavidalo nuosėdos laikomos drėgnos.

Fosforo rūgštį galima pašalinti dar ir tokiu būdu: tiriamasis tirpalas sausai išgarinamas, pridedama 5—10 ml konc. azoto rūgšties ir vėl išgarinama (HCl pašalinti); liekanos apipilamos 5 ml praskiestos azoto rūgšties, pridedama truputis metalinio alavo ir virinama; pavirinus praskiedžiama 20 ml vandens, dar pavirinama ir po 10 min. stovėjimo — filtruojama.

Čia fosforo rūgštį adsorbuoja pasidariusi iš metalinio alavo „alavo rūgštis".

Pastaba. Alavo rūgštis adsorbuoja ne tik fosforo rūgštį, bet taip pat geležies ir kitų metalų ionus.

Alavo pašalinimas. Pašalinus fosforo rūgštį, tirpale lieka alavo pėdsakai, todėl atpalaiduotas nuo fosforo rūgšties tirpalas garinamas beveik sausai, azoto rūgščiai pašalinti. Po to suleidžiamas su mažu kiekiu konc. druskos rūgšties ir su sieros vandenilio vandeniu, paskui pavirinamas ir netrukus filtruojamas. Tuo būdu pašalinami alavo pėdsakai sulfido pavidalu. Alavo sulfido filtratas vartojamas III grupei atskirti (žr. 63 psk.).

Cirkonio druskų metodas. Cirkonio druskos nusodina fosforo rūgštį $ZrOH.PO_4$ ir $Zr(HPO_4)_2$ mišinio pavidalu.

Paimtą fosforo rūgščiai atskirti tirpalą ilgai pavirina, kad pašalintų sieros vandenilį. Prideda bromo vandens geležiai oksiduoti, suplaka ir ga-

rina iki bus pašalintas bromo perteklius. Po to prideda truputį amonio chlorido ir 2—3 ml cirkonio nitrato — $Zr(NO_3)_4$ arba cirkonio oksichlorido — ZrO_2Cl_2 sotaus tirpalo. Skystimą šildo, iki užverda, pašarmina amoniaku ir dar virina 3—4 minutes, visą laiką maišydami stikline lazdele. Pagaliau parūgština acto rūgštimi, šildo, iki užverda ir filtruoja. Nuosėdose esti cirkonio fosfatai ir didesnė geležies, aliuminio ir chromo dalis. Filtratas imamas trečiajai grupei atskirti (žr. 63 psk.).

Pastabos. Cirkonio fosfato ir hidroksido nuosėdose galima identifikuoti geležį, aliuminį ir chromą. Tuo tikslu nuosėdas apipila 2-N druskos rūgštimi ir šildo, kol ištirpsta.

Geležiai identifikuoti atlieka mažoje tirpalo dalyje Berlyno mėlio reakciją (žr. 42 psk.).

Likusią tirpalo dalį garina sausai ir veikia iš pradžių natrio šarmų tirpalu, o pagaliau sausu natrio peroksidu. Į nuosėdas čia patenka $Fe(OH)_3$ ir $Zr(OH)_4$, o tirpale lieka aliuminatas, chromatas ir cirkonatas. Mažoje tirpalo dalyje atlieka chromui identifikuoti reakcijas su vandenilio peroksidu arba su benzidinu kaip 43 psk. aprašyta.

Aliuminiui identifikuoti likusį šarminį tirpalą suleidžia su amonio chloridu ir virina. Pasidariusias nuosėdas tirpina prask. druskos rūgštyje ir prideda tiek natrio hidrofosfato, kad tirpalo reakcija dar liktų rūgšti. Po to filtruoja ir į skaidrų filtratą deda amoniako. Jei yra aliuminio, pasidaro baltų $AlPO_4$ ir $Al(OH)_3$ nuosėdų.

Amonio acetato metodas. Kadangi šiuo metodu atskiriant fosforo rūgštį įvedama geležies druskų, tai visų pirma reikia identifikuoti tiriamajame tirpale eventualiai esančią geležį. Tuo tikslu mažą tiriamojo skystimo dalį (0,5 ml) suleidžia su 0,5 ml konc. azoto rūgšties ir išgarina beveik sausai. Liekanas tirpina vandenyje ir gautame tirpale atlieka Berlyno mėlio reakciją (žr. 42 psk.).

Identifikavus geležį, fosforo rūgščiai atskirti paimtas skystimas ilgai virinamas sieros vandeniliui pašalinti ir pridedama tiek bromo vandens, kad skystimas skleistų bromo kvapą (geležiai oksidinti). Po to gerai suplaka ir virina, kad bromo perteklius pasišalintų. Taip paruoštas skystimas garinamas iki 2—3 ml, praskiedžiamas vandeniu, pridedama 8 ml 3-N amonio acetato ir 2 ml 6-N amoniako ir trumpai pavirinama. Kai skystimas ataušta, dedama po 1 ml 1-N geležies nitrato tirpalo, iki skystimas pasidaro raudonas ir paskui įdeda dar 3 ml pertekliaus. Mišinys virinamas porą minučių ir paliekamas tiek pat laiko stovėti. Jei nuosėdos nenusistoja, pridedama dar truputis 6-N amoniako ir dar pavirinama porą minučių. Karštas tirpalas galimai greičiau nufiltruojamas. Jei filtratas neskaidrus, prideda amoniako, silpnai parūgština acto rūgštimi, pavirina ir filtruoja.

Nuosėdose esti fosforo rūgštis, geležis, chromas, aliuminis ir kitų metalų pėdsakai.

Filtrate esti visi kiti tiriamosios medžiagos kationai ir chromo pėdsakai. Filtratas imamas trečiajai grupei atskirti (žr. 63 psk.).

Pastabos. Nuosėdose galima identifikuoti chromą ir aliuminį. Tuo tikslu nuosėdas veikia natrio šarmais ir sausu natrio peroksidu, kaip 63 psk. aprašyta. Nuosėdose čia lieka geležies (III) hidroksidas, mangano, nikelio ir kobalto pėdsakai, o tirpale — aliuminatas, chromatas ir cinko pėdsakai. Vienoje tirpalo dalyje atliekamos chromui identifikuoti reakcijos su vandenilio peroksidu, difenilkarbazidu arba benzidinu, kaip 43 psk. aprašyta.

Kita tirpalo dalis praskiedžiama vandeniu, parūgštinama druskos rūgštimi ir suleidžiama su amoniaku. Jei yra aliuminio, ilgainiui atsiranda baltų, kuokštuotų aliuminio hidroksido nuosėdų su kuriomis galima atlikti alizarino reakciją, kaip 44 psk. aprašyta.

Organiniai junginiai

Iš organinių junginių, kenkiančių trečiajai grupei atskirti, pasižymi oksalo rūgštis, nes ji nesiduoda identifikuoti bendrais organinių medžiagų identifikavimo būdais.

Organinių junginių (be $H_2C_2O_4$) radimas. Mažą tiriamojo tirpalo dalį išgarina iki nedidelio tūrio. Jei išsiskiria siera — nufiltruoja. Paskui garina sausai, sausas liekanas perkelia į kaitinamąjį vamzdelį ir kaitina. Organiniai junginiai palieka juodos, prisvilusios medžiagos ir skleidžia prisvilimo kvapą.

Oksalo rūgšties identifikavimas. Mažą tiriamojo tirpalo dalį išgarina iki nedidelio tūrio, pašarmina sodos tirpalu, virina 5—10 min. pridėdami vandens, ir filtruoja. Filtratą parūgština konc. acto rūgštimi ir virindami sukoncentruoja iki 1—2 ml. Eventualiai pasidariusias nuosėdas nufiltruoja. Į tirpalą deda truputį acto rūgšties, kad reakcija būtų silpnai rūgšti, ir prideda 0,5—1 ml 2-N kalcio nitrato tirpalo. Jei yra oksalo rūgšties (ir nuo HF!), pasidaro baltų CaC_2O_4 nuosėdų.

Oksalo rūgščiai patikrinti skystimas su nuosėdomis šiek tiek sukoncentruojamas, ataušinamas ir kiek palaukus šaltas nufiltruojamas. Nuosėdos ant filtro pakartotinai veikiamos tuo pačiu prask. sieros rūgšties kiekiu. Į lėkštelėje surinktą sieros rūgšties tirpalą pridedama labai praskiesto kalio permanganato tirpalo. Esant oksalatų, violetinė permanganato spalva pranyksta:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + \\ + 10CO_2 + 8H_2O + K_2SO_4.$$

Pastaba. Permanganato spalva gali kartais pranykti ir nuo atsitiktinai tirpalan patekusių smulkių filtruojamojo popieriaus dalelių.

Organinių junginių pašalinimas. Organiniai junginiai pašalinami suardant juos sieros ir azoto rūgštimi. Tuo tikslu tiriamasis tirpalas išgarinamas beveik sausai, pridedama 2—3 ml konc. sieros rūgšties, gerai sumaišoma stikline lazdele ir atsargiai pašildoma. Po to pridedama 2 ml konc. azoto rūgšties ir šildoma 40—60 minučių, protarpiais pamaišant stikline lazdele. Nugaravusi azoto, o vėliau sieros rūgštis — papildoma. Organiniai junginiai čia iš pradžios suanglėja ir virsta prikepusia juoda mase, bet, esant pakankamai azoto ir sieros rūgščių, per ilgesnį laiką suoksiduojami iki CO_2, CO ir H_2O ir tirpalas lieka geltonu. Kai kurie organiniai junginiai vis tiek pasilieka čia prisvilusios masės pavidalu.

Pabaigus oksidinimą, tirpalas nugarinamas beveik sausai, ataušinamas ir suleidžiamas su 10 ml vandens. Po to pavirinama, ataušinama ir filtruojama, o filtras perplaunamas šiltu vandeniu.

Į filtratą patenka visi kationai, išskyrus pasidariusias netirpias druskas: $BaSO_4$, $SrSO_4$, ir iš dalies $Cr_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ ir $CaSO_4$.

Filtratą vartoja trečiajai grupei atskirti (žr. 63 psk.), o nuosėdas perkelia į porcelianinę lėkštelę, apipila 5—10 ml vandens, prideda apie 1 g sausos kristalinės sodos ir bent pusvalandį šildo vis papildydami nugaravusį vandenį. Po to mišinį praskiedžia trupučiu vandens, filtruoja ir nuosėdas 3 kartus perplauna šaltu vandeniu. Nuosėdose čia esti bario, stroncio ir kalcio karbonatai, chromo ir geležies hidroksidai bei bario ir chromo sulfatai. Nuosėdas veikia ant filtro tuo pačiu (pakartotinai) karštos 6-N acto rūgšties kiekiu ir gautą ekstraktą (Ba, Sr, Ca, Fe ir Cr acetatai) analizuoja kaip trečios ir ketvirtos grupės kationus (žr. 63 ir 64 psk.).

59. METALŲ IR LYDINIŲ PARUOŠIMAS ANALIZEI

Analizuojamas metalas ar lydinys visų pirmą apipilamas vandeniu ir stebima, ar jisai neatpalaiduoja vandenilio. Vandenilį atpalaiduoja šarminiai ir žemės šarminiai metalai, suteikdami vandeniui šarminę reakciją.

Kai kurių nurodymų apie metalų sudėtį duoda bandymas juos sulydyti. Lydoma kieto stiklo vamzdelyje arba ant porcelianinio tiglio dangtelio. Žemas lydymosi temperatūras duoda švino, alavo, bismuto ir kadmio lydiniai ir patys gryni metalai. Tų keturių metalų lydiniai esti baltos spalvos, minkšti ir sunkūs.

Įvairūs vario lydiniai esti nuo gelsvos iki raudonos spalvos. Kai lydinyje vario kiekis neviršija 50%, lydinys esti baltos spalvos; toks pat reiškinys pastebimas ir aukso lydiniuose su baltais metalais.

Aliuminio ir magnio lydiniai pasižymi savo lengvumu, jie esti baltos spalvos.

Prieš tirpinant metalą rūgštyse, reikia jį susmulkinti replėmis, peiliu arba sudrožti į druožles tekinimo staklėse, stengiantis neužteršti geležimi. Tinkamiausia metalui tirpinti rūgštis turi būti iš anksto parinkta, bandant tirpinti mažus metalo kiekius atskirose rūgštyse arba jų mišiniuose, pvz. HCl ir HNO_3. Aukštesnė temperatūra ir didesnė rūgščių koncentracija labai dažnai (ne visuomet) palengvina metalams tirpti. Geležies lydiniai veikiant konc. azoto rūgščiai pasyvuojasi ir nebetirpsta.

Tirpstant metalui rūgštyse, reikia stebėti atsipalaiduojančias dujas, nes jose gali būti charakteringo kvapo hidridų, rodančių, kad lydinyje yra anglies, silicio, fosforo, sieros ir t. t. Veikiant azoto rūgštimi alavo ir stibio lydinius, išsiskiria baltos alavo ir stibio rūgščių nuosėdos. Jei lydiniui ištirpus konc. azoto rūgštyje ir, gautą tirpalą praskiedus vandeniu, nelieka baltų nuosėdų, tai reiškia, kad lydinyje nėra alavo ir stibio. Alavo ir stibio rūgščių nuosėdos ištirpsta konc. druskos rūgštyje ir tuo būdu galima jas prijungti prie likusio metalų tirpalo.

Lydiniui ištirpus azoto ir druskos rūgščių mišinyje ir gautą tirpalą praskiedus vandeniu, rusva tirpalo spalva rodo, kad yra geležies, mėlyna — vario, tamsiai žalia — chromo, šviesiai žalia — nikelio, rausva — kobalto.

Kai kurie aliuminio lydiniai geriau tirpsta šarmų tirpaluose negu rūgštyse.

Analizuojant lydinius, reikia turėti galvoje, kad šalia svarbiausių lydinio sudedamųjų dalių gali būti visa eilė kitų metalų ir metaloidų priemaišų, kurių identifikavimas esti dažnai labai svarbus, nes lydinių savumai labai priklauso nuo mažų priemaišų kiekių. Aliuminio lydiniai turi, paprastai, nedidelius Mg, Mn, Si ir Cu kiekius. Vario lydiniai dažnai turi Sn, Pb ir P. Geležies lydiniuose esti nedideli Mn, C, Si, P ir S (be to, W, V, Ni, Cr ir kiti) kiekiai. Sidabro lydiniuose esti Cu.

Vienu ar kitu būdu ištirpinto metalo analizė nieku nesiskiria nuo kitų medžiagų tirpalų analizės.

VI. KATIONŲ ANALIZĖS EIGA

60. ANALIZINĖS GRUPĖS

Paprastoje kokybinėje analizėje visų dažniausiai sutinkami sekantieji kationai:

Ag^+	As^{+++}	Al^{+++}	Ba^{++}	K^+
Hg^+	As^{+++++}	Co^{++}	Ca^{++}	Li^+
Pb^{++}	Bi^{+++}	Cr^{+++}	Sr^{++}	Na^+
	Cd^{++}	Fe^{++}		Mg^{++}
	Cu^{++}	Fe^{+++}		NH_4^+.
	Hg^{++}	Mn^{++}		
	Pb^{++}	Ni^{++}		
	Sb^{+++}	Zn^{++}		
	Sb^{+++++}			
	Sn^{++}			
	Sn^{++++}			

Amonio ionas, kad ir nebūdamas metalu, druskose elgiasi kaip metalas, todėl ir nagrinėjamas drauge su metalų ionais.

Kokybinėje analizėje, be paprastųjų kationų, dažnai tenka susidurti su vadinamųjų r e t ų j ų e l e m e n t ų kationais. Dažniau sutinkami retieji elementai yra šie: Au, Be, Ce, Mo, Pt, Se, Te, Ti, U, V, W, Zr ir kiti. Retųjų elementų analizės eiga yra, palyginti, komplikuota, todėl ji nagrinėjama atskirai. Aplamai, retųjų elementų analizės mokomasi tik tuomet, kai jau pakankamai gerai susipažįstama su paprastųjų kationų analize.

Sisteminėje analizėje visi sakytieji paprastieji kationai suskirstomi į penkias analizines grupes. Kationų suskirstymas į grupes remiasi vadinamųjų grupinių reagentų reakcijomis.

Vartojamieji reagentai skiriami į specifinius ir grupinius. Specifinis reagentas duoda reakciją tik su vienu kuriuo nors jonu, pavyzdžiui, tirpūs rodanidai gamina su trivalente geležimi raudonos spalvos, tirpų geležies rodanidą:

$$3KCNS + Fe^{+++} = Fe(CNS)_3.$$

Tuo būdu rodanidai yra specifinis trivalentės geležies reagentas. Druskos rūgštis arba tirpūs chloridai, tiksliau sakant chloro jonai, duoda baltas, netirpias nuosėdas su Ag^+, Hg^+ ir Pb^{++}. Tuo būdu chloro jonai yra sidabro, švino ir vienvalenčio gyvsidabrio grupinis reagentas.

Praktiškai grupiniais reagentais vadinamos medžiagos, vartojamos išskirti kationų grupę netirpių nuosėdų pavidalu. Grupiniais reagentais vartojama: HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$ ir $(NH_4)_2CO_3$. Tų keturių grupinių reagentų nusodinami metalų ionai sudaro keturias grupes, o nuo jų nenusėdantieji ionai sudaro penktąją analizinę grupę.

Grupiniai reagentai, įgalinantieji suskirstyti kationus į grupes ir tuo pačiu atskiriantieji tas grupes, sudaro kokybinės analizės sisteminės eigos pagrindą.

Druskos rūgštis. Metalų druskų tirpalus paveikus praskiesta druskos rūgštimi pasidaro šie netirpūs chloridai: AgCl, Hg_2Cl_2 ir $PbCl_2$. Nors grupiniu reagentu yra čia ne kas kitas kaip chloro ionai, kurie, nepriklausomai savo kilmės, sudaro minėtas netirpias nuosėdas, bet grupinio reagento pavadinimą čia turi prask. druskos rūgštis, nes tik ji vartojama tų chloridų nuosėdoms gauti.

Sieros vandenilis. Paveikus sieros vandeniliu rūgščius metalų druskų tirpalus, pasidaro netirpūs sulfidai šių metalų:

I. Ag, Hg(I), Pb,
II. As, Bi, Cd, Cu, Hg(II), Pb, Sn, Sb.

Sieros vandenilis vadinamas čia grupiniu reagentu taip pat tik praktiškais sumetimais, o iš tikrųjų grupiniu reagentu yra čia sieros ionai rūgščiame tirpale.

Amonio sulfidas. Tuo reagentu paveikti metalų druskų tirpalai išskiria metalų sulfidų (event. hidroksidų) nuosėdas. Čia nusėda:

I. Ag, Hg(I), Pb,
II. Bi, Cd, Cu, Hg(II), (Sb, Sn),
III. Co, Fe, Mn, Ni, Zn, Al (hidroks.), Cr (hidroks.).

Čia grupiniu reagentu yra sieros ionai šarminiame tirpale, o amonio sulfidas vartojamas minėtiems sieros ionams gauti.

Amonio karbonatas. Veikiant amonio karbonatu metalų druskų tirpalus pasidaro netirpios metalų oksidruskių, hidroksidų ir karbonatų nuosėdos. Čia nusėda:

I. Hg(I), Pb,
II. Bi, Hg(II), Sb, Sn,
III. Al, Cr, Mn,
IV. Ba, Ca, Sr.

Suskirstymas į grupes. Kaip matyti iš grupinių reagentų veikimo, vienas ir tas pats reagentas gali nusodinti ne tik savo grupės, bet ir visus ar dalį kito grupinio reagento nusodinamų ionų ir tuo būdu gali sumaišyti grupes. Tam išvengti tiriamasis tirpalas veikiamas pirmiausia druskos rūgštimi arba pirmuoju grupiniu reagentu ir gautos nuosėdos nufiltruojamos. Tuo būdu druskos rūgšties grupė atskiriama nuo kitų grupių. Druskos rūgšties grupės parūgštintas filtratas, veikiamas sieros vandeniliu, išskiria sieros vandenilio (II) grupės metalų sulfidus, kurie ir atskiriami. Sieros vandenilio grupės filtratas pašarminamas ir veikiamas amonio sulfidu ir t. t.

Taip naudojant grupinius reagentus ir suskirstomi kationai į sekančias penkias analizines grupes:

pirmoji (druskos rūgšties) grupė: Ag, Hg(I), Pb;
antroji (sieros vandenilio) grupė: As, Bi, Cd, Cu, Hg(II), Pb, Sb, Sn;

trečioji (amonio sulfido) grupė: Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn;
ketvirtoji (amonio karbonato) grupė: Ba, Sr, Ca;
penktoji (reagento neturinti) grupė: K, Li, Na, Mg, NH_4.

17 lent. Kationų į grupes suskirstymo schema

Į tiriamąjį tirpalą dedama prask. druskos rūgšties perteklius ir nufiltruojamos išsiskyrusios nuosėdos.	
Nuosėdose esti I grupė: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$.	**Filtrate** esti II, III, IV ir V grupės. Rūgštus filtratas suleidžiamas su sieros vandenilio vandens perteklium ir nufiltruojamos išsiskyrusios nuosėdos.
Nuosėdose esti II grupė: As_2S_3, Bi_2S_3, CdS, CuS, HgS, PbS, Sb_2S_3, SnS.	**Filtrate** esti III, IV ir V grupės. Filtratas pašarminamas amoniaku ir suleidžiamas su sieros vandenilio vandeniu arba su amonio sulfido tirpalu ir filtruojama.
Nuosėdose esti III grupė: $Al(OH)_3$, CoS, $Cr(OH)_3$, FeS, MnS, NiS, ZnS.	**Filtrate** esti IV ir V grupės. Filtratas pavirinamas, suleidžiamas su amoniako ir amonio karbonato mišiniu ir filtruojamos išsiskyrusios nuosėdos.
Nuosėdose esti IV grupė: $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$.	**Filtrate** esti V grupė: K, Li, Mg, Na ir NH_4 druskos.

Toji schema turi didelę praktinę reikšmę kokybinėje analizėje, nes sisteminėje analizės eigoje visuomet ja naudojamasi, kai analizuojamoje medžiagoje esantieji ionai skirstomi į grupes.

Pastaba. Analizinės grupės neturi nieko bendro su periodinės elementų sistemos grupėmis, todėl jų nereikia painioti.

61. PIRMOJI ANALIZINĖ GRUPĖ

Pirmosios analizinės grupės metalų ionai pasižymi savo netirpiais chloridais: AgCl, Hg_2Cl_2, ir $PbCl_2$. Druskos rūgštis yra tos grupės grupinis reagentas, nes tik tos grupės kationai nusodinami druskos rūgštimi. Reikia pastebėti, kad švino chloridas ne taip jau blogai tirpsta, dėl to švino chlorido dalis visuomet pasilieka ištirpusi ir patenka į antrąją grupę. Dėl tos tatai priežasties švinas priskiriamas ir prie pirmosios ir prie antrosios analizinės grupės.

I grupės atskyrimas. Į neutralų ar silpnai azoto rūgštimi parūgštintą tiriamąjį tirpalą lašina praskiestą druskos rūgštį, kol tik darosi nuosėdos. Šaltą skystimą gerai suplaka, po kelių minučių dekantuodami filtruoja ir 3 kartus perplauna (po 5 ml) šalta 1-N druskos rūgštimi.

Nuosėdose esti AgCl, $PbCl_2$ ir Hg_2Cl_2 (I grupė), o filtrate (A) — visi kiti kationai. Dalis švino chlorido taip pat patenka į filtratą.

Pastabos. Pasitaiko, kad į pirmosios grupės nuosėdas patenka pašalinių medžiagų. Tatai gali atsitikti neparūgštinus tiriamojo tirpalo azoto rūgštimi arba vartojant labai praskiestą druskos rūgštį. Vartojant per daug praskiestą HCl, gali išsiskirti stibio ir bismuto oksichloridai ir alavo (IV) bei stibio (V) hidratuoti oksidai. Neparūgštinus azoto rūgštimi, gali išsiskirti siera iš sulfidų ir tiosulfatų, arseno, stibio ir alavo sulfidai iš atitinkamų tiodruskių, boro ir silicio rūgštys iš boratų ir silikatų.

Jei azoto rūgštimi parūgštintame tirpale išsiskiria nuosėdų, jas reikia nufiltruoti ir vėliau prijungti prie pirmosios grupės filtrato.

Nuosėdų analizė. Nuosėdas ant filtro plauna 5—10 ml karšto vandens, tą patį vandenį vis pašildydami pila ant filtro.

Karšto vandens ekstrakte gali būti $PbCl_2$, o ant filtro lieka AgCl ir Hg_2Cl_2 nuosėdos.

Švino identifikavimas. Esant didesniam švino kiekiui, ataušusiame vandeniniame ekstrakte išsiskiria balti $PbCl_2$ kristalai. Esant mažai švino, nuosėdų neatsiranda.

Suleidus ekstrakto dalį su lygiu 2% $NaHSO_3$ tirpalo tūriu, pasidariusios $PbSO_3$ baltos nuosėdos, rodo esant šviną.

Suleidus ekstrakto dalį su 3—4 lašais konc. sieros rūgšties, kai yra ne visai mažai švino, pasidaro baltos $PbSO_4$ nuosėdos. Esant mažai švino, $PbSO_4$ nuosėdų gali nepasidaryti. Tokiu atveju skystimą garina iki sunkių, baltų sieros rūgšties garų, ataušina ir prideda 3—5 ml 3-N amonio acetato tirpalo, sumaišo stikline lazdele ir filtruoja. Filtratą suleidžia su keliais lašais kalio chromato —K_2CrO_4 tirpalo. Geltonos $PbCrO_4$ nuosėdos rodo esant Pb.

Sidabro ir gyvsidabrio identifikavimas. Likusios ant filtro AgCl ir Hg_2Cl_2 nuosėdos apipilamos 5 ml konc. amoniako. Jei nuosėdos įgauna juodą spalvą (metalinis Hg), tai rodo esant Hg(I). Amoniakas pilamas į filtrą pakartotinai.

Skaidrų filtratą (jei neskaidrus, perfiltruoja) nugarina iki pusės, parūgština azoto rūgštimi (lakmus!) ir prideda druskos rūgšties lašą. Baltos AgCl nuosėdos rodo esant sidabrą.

Pastabos. Kai sidabro yra mažai, lyginant su gyvsidabriu, tad gyvsidabris redukuoja sidabrą, kuris lieka ant filtro kartu su gyvsidabriu:

$$2Ag(NH_3)_2Cl + Hg = HgNH_2Cl + NH_4Cl + 2NH_3 + 2Ag.$$

Kilus abejonių, ar yra sidabro, AgCl ir Hg_2Cl_2 nuosėdos, prieš veikiant jas amoniaku, pakartotinai plaunamos 5—6 ml bromo vandens, vis pilant ant filtro tą patį vandenį. Čia ant filtro lieka tik AgBr, o į filtratą patenka $HgCl_2$ ir $HgBr_2$. Likusiose ant filtro gelsvose nuosėdose ieškomas sidabras. Nuosėdos ištirpinamos amoniake ir tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi. Jei yra sidabro, išsiskiria gelsvos AgBr nuosėdos.

18 lent. **Pirmosios grupės analizės schema**

<table>
<tr><td colspan="4">Tiriamasis tirpalas parūgštinamas HNO_3, pridedamas mažas perteklius prask. HCl, suplakama ir po kelių minučių filtruojama ir perplaunama prask. HCl.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Ant filtro esti AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$. Nuosėdos ant filtro ekstrahuojamos tuo pačiu karšto vandens kiekiu (pakartotinai).</td><td colspan="2">Filtrate esti II, III IV ir V grupė. Rezervuojama tolimesnei analizei.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Ant filtro esti AgCl, Hg_2Cl_2. Apipila 5 ml konc. NH_3.</td><td colspan="2">Filtrate esti $PbCl_2$. Auštant gali išsiskirti balti $PbCl_2$ kristalai.</td></tr>
<tr><td>Ant filtro esti juodos $Hg+NH_2HgCl(Ag)$ nuosėdos.
Jei abejojama, ar yra sidabro, nuosėdos veikiamos bromo vandeniu, kaip pastaboje aprašyta</td><td>Filtrate esti $Ag(NH_3)_2Cl$. Nugarina iki pusės, parūgština HNO_3 su lašu HCl. Baltos AgCl nuosėdos.</td><td>Mažą dalį suleidžia su lygiu tūriu 2% $NaHSO_3$. Baltos $PbSO_3$ nuosėdos.</td><td>Didesnę dalį suleidžia su 3—4 lašais konc. H_2SO_4. Baltos $PbSO_4$ nuosėdos. Mišinį garina iki H_2SO_4 garų, prideda 3—5 ml 3-N amonio acetato, maišo ir filtruoja. Filtratą suleidžia su 2—3 lašais K_2CrO_4. Geltonos $PbCrO_4$ nuosėdos.</td></tr>
</table>

Sidabrą galima rasti ir jau amoniaku paveiktose sidabro ir gyvsidabrio chloridų nuosėdose. Tuo tikslu perplauna nuosėdas praskiesta druskos rūgštimi, o po to, kaip ir pirmuoju atveju, veikia pakartotinai bromo vandeniu, kol pradingsta juoda nuosėdų spalva. Likusios ant filtro gelsvos sidabro bromido nuosėdos perplaunamos vandeniu, pernešamos į lėkštelę ir kelias minutes šildomos su konc. amoniaku. Nufiltruotas skystimas nugarinamas iki pusės, parūgštinamas azoto rūgštimi ir pridedama kalio bromido tirpalo lašas. Gelsvos AgBr nuosėdos rodo, kad yra sidabro.

62. ANTROJI ANALIZINĖ GRUPĖ.

Antrosios grupės metalų ionai (As^{+++}, Sb^{+++}, Sn^{++}, Sn^{++++}, Bi^{+++}, Hg^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Pb^{++}) sudaro netirpius sulfidus praskiestų rūgščių tirpaluose ir išsiskiria nuosėdų pavidalo. Tuo būdu tos grupės grupinis reagentas yra sieros vandenilis rūgščiame tarpe.

Veikiant sieros vandeniliu metalų druskų tirpalus, sulfidų pasidarymas ir jų išsiskyrimas gali vykti įvairiai. Tam tikrais atvejais gali pasidaryti metalų hidrosulfidai, kurių tirpumas yra kitoks negu normalių sulfidų. Be to, kai kurios druskos su sieros vandeniliu gali sudaryti painios sudėties nuosėdas, pavyzdžiui: $nMS \cdot mMX_2$ ir t. t. Pasidariusieji sulfidai esti įvairių modifikacijų (priklausomai nusodinimo būdo), kurių tirpumai yra taip pat skirtingi.

Daug komplikacijų gali sudaryti vadinamasis indukuojamasis nusodinimas. Pavyzdžiui, geležies sulfidas nepasidaro ir nenusėda rūgščiame tirpale, bet jei tame pat tirpale yra vario, tai, nusėsdamas vario sulfidas, nusodina ir dalį geležies sulfido. Cinkas elgiasi panašiai į geležį.

Grynas kadmio sulfidas neblogai tirpsta rūgštyse, bet nusodintas drauge su gyvsidabrio sulfidu, sunkiai beištirpsta rūgštyse.

Grynas gyvsidabrio sulfidas ištirpsta natrio sulfido tirpale, bet būdamas kartu su kadmio sulfidu, nebesiduoda ekstrahuojamas natrio sulfidu.

Pagaliau reikia pažymėti, kad metalų sulfidų gali pasidaryti ir kai nėra sieros ionų. Pavyzdžiui, koloidinė siera paverčia sidabro ionus sulfidu:

$$3Ag_2SO_4 + 4H_2O + 4S = 3Ag_2S + 4H_2SO_4.$$

Visa pasakyta verčia manyti, kad sulfidų pasidarymo ir jų tirpimo procesai gali eiti įvairiais keliais. Todėl 11 psk. išdėstyta sulfidų nusodinimo teorija yra ne kas kita, kaip naudinga schema, įgalinanti orientuotis šiame sudėtingame klausime.

Antrosios grupės suskirstymas į dalis. Vieni antrosios grupės metalų sulfidai tirpsta amonio polisulfide — $(NH_4)_2S_x$, o kiti — netirpsta. Tuo būdu sudaromi du pogrupiai, būtent: alavo arba II A ir vario arba II B. Alavo pogrupiui priklauso As, Sb, Sn; jų sulfidai tirpsta amonio polisulfide. Vario pogrupiui priklauso Hg(II), Pb, Bi, Cu, Cd; jų sulfidai netirpsta amonio polisulfide.

Antrosios grupės atskyrimas. Pirmosios analizinės grupės filtratas ((A) 61 psk.) sukoncentruojamas iki mažo tūrio (0,5—0,3 mėgintuvėlio) ir pridedama druskos rūgšties, kad ji taptų ne mažesnės kaip 2-N koncentracijos. Aplamai, galima imti 1 dalį konc. druskos rūgšties 4 dalims tirpalo.

Šaltas, parūgštintas tiriamasis tirpalas suleidžiamas su 3—5 ml šalto sieros vandenilio vandens. Mėgintuvėlis uždengiamas pirštu ar užkemšamas kamščiu ir smarkiai suplakamas, o po to pašildomas iki 60°. Po kelių min. tirpalas ataušinamas, vėl dedamas sieros vandenilio vanduo, plakama ir šildoma. Tatai kartojama, kol pridėtas sieros vandenilis nebedrumsčia tirpalo. Kai tirpale yra arseno rūgšties, reikia pridėti kelis lašus amonio jodido tirpalo.

Kai nusodinimas baigtas, mėgintuvėlį (kartais prisirenka 2—3 mėgintuvėliai) užkemša ir pusvalandžiui palieka. Mišinį dabar dekantuoja ir filtruoja pro popierinį filtrą. Į filtratą įdeda sieros vandenilio vandens, įsitikinti, kad daugiau nuosėdų nebesidaro. Nuosėdoms pasidarius, filtratas nugarina-

mas ir iš naujo nusodinama. Surinktos ant filtro nuosėdos perplaunamos šiltu 1% amonio nitrato tirpalu. Perplovimui vartotas skystimas išliejamas.

Nuosėdose esti antrosios analizinės grupės sulfidai, būtent: As_2S_3, Sb_2S_3, SnS, HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, o filtrate visi kiti tiriamosios medžiagos (III, IV ir V grupių) metalų ionai.

Pastabos: Kai tiriamame tirpale esti oksidintojų (HNO_3, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, $KClO_3$ ir t. t., tai sieros vandenilis oksiduojamas iki palaidos sieros·

$$3H_2S + 2HNO_3 = 3S + 2NO + 4H_2O;$$

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 6HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 5S + 8H_2O;$$

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl.$$

Palaida siera labai užteršia metalų sulfidų nuosėdas ir, be to, dalis jos oksiduojasi iki sieros rūgšties, kuri nusodina barį ir stroncį. Oksidintojus galima suardyti, garinant tiriamąjį tirpalą su druskos rūgštimi ar druskos rūgštimi ir alkoholiu. Norint redukuoti geležį, reikia pridėti hidroksilamino — NH_2OH. Kita vertus, garinant koncentruotus druskos rūgšties tirpalus. lekia $AsCl_3$ ir $SnCl_4$. Nenorint netekti arseno ir alavo (IV), dažnai tenka palikti oksidintojus tiriamame tirpale.

Nusodinant sulfidus, svarbu pradžioje turėti gana didelę rūgšties koncentraciją, nes, esant mažai rūgšties, nenusėda As_2S_3. Be to, rūgštų tirpalą veikiant mažomis porcijomis sieros vandenilio vandens, galima pastebėti atskirų sulfidų būdingas spalvas.

Arseno rūgštis sunkiai duodasi paverčiama arseno sulfidu. Pridėjus daug sieros vandenilio vandens, labai sumažėja rūgšties koncentracija ir atsiranda galimybė nusėsti III analizinės grupės sulfidams (ZnS). Tam išvengti reikia į sieros vandenilio vandeniu labai praskiestą tiriamąjį tirpalą pridėti konc. druskos rūgšties arba nufiltruoti jau nusėdusius sulfidus, tirpalą sukoncentruoti ir iš naujo nusodinti.

Sulfidai geriau nusėda nuo sieros vandenilio dujų negu nuo jų tirpalo, bet toks nusodinimas yra galimas tik esant tikrai gerai ventiliacijai arba traukai atskiroje patalpoje. Mat, sieros vandenilis yra nuodingas. Didelė H_2S koncentracija gali mirtinai paveikti labai staiga, panašiai į ciano vandenilį.

Sulfidai dažnai blogai filtruojasi, todėl patartina naudotis siurbiamąja stikline arba filtruojamaisiais tigliais. Nufiltruotas nuosėdas reikia perplauti amonio nitrato tirpalu, nes plaunant grynu vandeniu, esti pavojaus sulfidų nuosėdoms virsti koloidiniu tirpalu. Kai tiriamoje medžiagoje nėra geležies ir nikelio, sunkinančių II grupės ištyrimą, galima sulfidų nuosėdų ir visai neplauti.

Alavo ir vario pogrupių atskyrimas. Naujai pagamintas sulfidų nuosėdas tuojau perkelia į porcelianinę lėkštelę, apipila mažu kiekiu amonio polisulfido — $(NH_4)_2S_x$, maišo ir truputį pašildo. Po 5—10 min. skystimą nudekantuoja per filtrą, o liekanas vėl šildo su nauja amonio polisulfido porcija. Po to filtruoja ir nuosėdas plauna karštu vandeniu ar karštu 5% amonio nitrato tirpalu. Amonio nitratu reikia plauti tuomet, kai nuosėdos ima lįsti per filtrą.

Nuosėdose (A) lieka gyvsidabrio, švino, bismuto, vario ir kadmio sulfidai (vario pogrupis).

Filtrate (B) esti arsenas, stibis ir alavas tiodruskių — $(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_3SbS_4$, $(NH_4)_2SnS_3$ pavidalu (alavo pogrupis).

Pastabos. Arseno, alavo ir stibio sulfidams ištirpinti reikia vartoti „geltonas amonio sulfidas", t. y. polisulfidas, nes bespalvis amonio sulfidas — $(NH_4)_2S$ mažai teveikia SnS.

Amonio sulfidų virinti negalima, nes virinami jie skyla:

$$(NH_4)_2S = 2NH_3 + H_2S.$$

Suskirstymas sulfidų į vario ir alavo pogrupius nėra tobulas, nes šiek tiek ištirpsta CuS ir HgS ir nepilnai ištirpsta SnS.

Alavo pogrupio sulfidų išskyrimas. Arseno stibio ir alavo tiodruskių tirpalas (B) parūgštinamas praskiesta druskos rūgš-

timi. Rūgštis dedama mažomis porcijomis. Skystimas su nuosėdomis maišomas ir lakmaus popierėliu tikrinama reakcija. Pasidariusios nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos šiltu sieros vandenilio vandeniu. Nuosėdas (C) analizuoja pagal I ar pagal II variantą.

Pastaba. Tiodruskėms suardyti reikia pavartoti gana praskiestą druskos rūgštį. Didesnė rūgšties koncentracija gali ištirpinti SnS_2. Aukštesnė temperatūra čia taip pat kenkia.

Alavo pogrupio ištyrimas.

I variantas. Arseno, stibio, alavo sulfidų ir palaidos sieros nuosėdos (C) perkeliamos į mėgintuvėlį, apipilamos konc. druskos rūgštimi ir keletą min. pašildomos (neužvirinama!). Mišinys filtruojamas ir nuosėdos perplaunamos 5—6-N druskos rūgštimi.

Filtratas (D): $SbCl_3$, $SnCl_4$.

Nuosėdos (E): As_2S_5, As_2S_3, S.

Filtratas (D) pavirinamas sieros vandeniliui pašalinti ir perskiriamas į dvi dalis. Vienoje dalyje identifikuojamas stibis, o kitoje — alavas.

Stibiui identifikuoti atliekama reakcija su metaliniu alavu stibio dėmei gauti arba veikiama natrio tiosulfatu Sb_2OS_2 gauti, kaip prie stibio reakcijų aprašyta (žr. 33 psk.).

Alavui identifikuoti deda į tirpalą truputėlį cinko ar magnio ir ilgai virina, kad pridėti metalai arba išsiskyręs alavas ištirptų. Dvivalentis alavas identifikuojamas gyvsidabrio chloridu ar kuria nors kita alavo (II) reakcija (žr. 34 psk.).

Arseno sulfidų ir sieros nuosėdos (E) perkeliamos į lėkštelę ir šildomos su konc. azoto rūgštimi. Po to skystimas sausai išgarinamas. Viena sausų liekanų dalis tirpinama konc. druskos rūgštyje, o kita — azoto rūgštyje. Druskos rūgšties tirpalas vartojamas Betendorfo reakcijai, o azoto rūgšties tirpalas — reakcijai su amonio molibdatu, kaip prie arseno reakcijų aprašyta (žr. 32 psk.).

Pastabos. Veikiant arseno, stibio ir alavo sulfidus konc. druskos rūgštimi, negalima virinti. Virinant gali ištirpti arsenas ir išlėkti $AsCl_3$ pavidalo.

Stibio ir alavo sulfidams ištirpus, reikia plauti arseno sulfidą druskos rūgštimi, bet ne vandeniu, kad nepasidarytų stibio ir alavo sulfidų nuosėdų.

II variantas. Arseno, stibio ir alavo sulfidų nuosėdos (C) veikiamos 5% natrio sulfido tirpalu. Neištirpusi siera nufiltruojama ir į skaidrų filtratą dedama 2-N natrio šarmų ir paskui vandenilio peroksido. Po 2—3 min. mišinį virina, kol susiardo H_2O_2 ir nustoja atsipalaiduoti deguonis. Jei yra stibio, atsiranda natrio stibiato — NaH_2SbO_4 kristalinių nuosėdų. Nuosėdoms visai išskirti prideda — 1/4 tirpalo tūrio dalį alkoholio ir, nuosėdoms nusistojus, filtruoja.

Nuosėdos: NaH_2SbO_4.

Filtratas: $Na_2Sn(OH)_6$, Na_2HAsO_4.

Iš nuosėdų išorės išvaizdos galima spręsti esant natrio stibiatą, bet galima nuosėdas ištirpinti, pakartotinai veikiant konc. druskos rūgštimi ir atlikti kurią nors stibio identifikavimo reakciją (žr. 33 psk.).

Natrio stibiato filtratas šildomas, kad išgaruotų alkoholis. Po to įdeda truputį kieto amonio nitrato ir virina, kol išlekia amoniakas. Jei yra alavo, išsiskiria hidratuoto alavo dioksido nuosėdos, kurias nufiltravus ir ištirpinus konc. druskos rūgštyje, atliekamos alavo identifikavimo reakcijos (žr. 34 psk.).

Alavo dioksido filtrate identifikuojamas arsenas (32 psk.).

Vario pogrupio analizė. Likusios HgS, PbS, CuS, Bi_2S_3 ir CdS nuosėdos (A) du kartu perplaunamos karštu vandeniu, perkeliamos į lėkštelę, apipilamos 3-N azoto rūgštimi ir kurį laiką virinamos, vis pridedant po truputį vandens, kad rūgšties koncentracija nepadidėtų. Po to filtruojama.

Filtratas (F): $Cu(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Cd(NO_3)_2$ ir $Pb(NO_3)_2$.

Nuosėdos (G): HgS ir S (event. $BaSO_4$ ir $SrSO_4$).

Pastaba. Tirpinant sulfidus azoto rūgštyje, reikia vengti ilgai virinti. Ilgai virinant, ypač susikoncentravus azoto rūgščiai, gali ištirpti dalis gyvsidabrio sulfido. Ištirpęs gyvsidabris kliudo identifikuoti bismutą.

Gyvsidabrio identifikavimas. Neištirpusias azoto rūgštyje nuosėdas (G) perkelia į lėkštelę, apipila 4-N druskos rūgštimi,

pašildo, prideda lašais truputį 6% vandenilio peroksido, trumpai pavirina ir filtruoja. Neištirpusiose liekanose esti netirpūs sulfatai, o filtrate — $HgCl_2$ (event. $CdCl_2$). Filtrate identifikuojamas gyvsidabris šarmais arba alavo dichloridu, kaip prie gyvsidabrio reakcijų aprašyta (31 psk.).

Švino identifikavimas. Imamas tirpalas (F), t. y. HgS filtratas, išgarinamas beveik sausai, pridedama 0,5—1 ml konc. sieros rūgšties ir šildoma, kol ima lėkti balti, sunkūs sieros rūgšties garai. Kai atausta, praskiedžiama keliais ml šalto vandens ir nufiltruojamos baltos švino sulfato nuosėdos. Į filtratą (H) patenka čia bismuto, vario ir kadmio sulfatai.

Pastabos. Esant mažai švino, galima švino sulfato nuosėdų nepastebėti. Tokiu atveju filtras su švino sulfato nuosėdomis perplaunamas 2—3 sykius 1-N sieros rūgštimi ir palaukiama, kol plaunamasis skystimas visai išvarva. Tuomet $PbSO_4$ nuosėdos plaunamos (ekstrahuojamos) kelis kartus vienu ir tuo pačiu 3-N amonio acetato tirpalo kiekiu. Ekstraktas parūgštinamas keletu lašų konc. acto rūgšties ir suleidžiamas su 2—3 lašais kalio chromato tirpalo. Jei yra švino, išsiskiria geltonos $PbCrO_4$ nuosėdos.

Atskiriant švino sulfatą, garinama ir kaitinama iki sieros rūgšties garų, kad pilnai pašalintų azoto rūgštį:

$$H_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 = PbSO_4 + 2HNO_3.$$

Azoto rūgštis tirpina švino sulfato nuosėdas.

Švino sulfato nuosėdas reikia plauti prask. sieros rūgštimi, nes vandenyje jos žymiai tirpsta. Be to, plaunant vandeniu, gali ant filtro pasidaryti bismuto oksidruskių nuosėdų:

$$Bi_2(SO_4)_3 + 2H_2O = (BiO)_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

Vario, bismuto ir kadmio identifikavimas. Sulfatų tirpalas (H) pašarminamas konc. amoniaku. Jei yra vario, tirpalas pamėlynuoja — ir, jei yra bismuto, išsiskiria baltos nuosėdos. Nuosėdas nufiltruoja ir jose su stanitu identifikuoja bismutą (žr. 35 psk.), o filtratą, kuriame yra vario ir kadmio, padalija į dvi dalis. Vieną dalį išgarina beveik sausai, parūgština acto

19 lent. Antrosios grupės analizės schema

Pirmosios grupės chloridų filtratas sukoncentruojamas iki pusės mėgintuvėlio, pridedama ketvirtadalis tūrio konc. druskos rūgšties, 5 ml sieros vandenilio vandens ir pašildoma. Po kelių min. skystimas ataušinamas, pridedama sieros vandenilio vandens ir pašildoma. Tatai kartojama, kol pridėtas sieros vandenilio vanduo nebepadaro daugiau nuosėdų. Po pusvalandžio filtruojama.

Nuosėdose esti II grupė: SnS, As_2S_3, Sb_2S_3, HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS. Plauna šiltu vandeniu ar 1% NH_4NO_3 tirpalu, perkelia į lėkštelę, apipila amonio polisulfido tirpalu, maišo ir šildo. Po 10 min. nudekantuoja, vėl apipila amonio polisulfido tirpalu, pamaišo, pašildo ir filtruoja.

Filtrate esti III, IV ir V grupė. Rezervuojama tolesnei analizei.

Nuosėdose esti vario pogrupis: HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS. Plauna karštu vandeniu (event. karštu amonio nitrato tirpalu), perkelia į lėkštelę, veikia 3-N azoto rūgštimi, pašildo, maišo ir pagaliau filtruoja.

Filtrate esti alavo pogrupis: $(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_3SbS_4$, $(NH_4)_2SnS_3$. Analizuojama toliau pagal 20 lentelę.

Nuosėdose esti HgS, S (event. $BaSO_4$, $SrSO_4$, CdS). Apipila 4-N druskos rūgštimi, įlašina 6% H_2O_2 tirpalo, pavirina ir filtruoja.

Filtrate esti $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Cd(NO_3)_2$. Garina beveik sausai, prideda 0,5 ml konc. sieros rūgšties, garina iki H_2SO_4 garų ir praskiedžia vandeniu. Baltos $PbSO_4$ nuosėdos. Filtruoja.

Ant filtro lieka S, $BaSO_4$, $SrSO_4$, kuriuos, esant reikalui, suardo lydydami su soda ir prijungia prie III, IV ir V grupių.

Filtrate esti $HgCl_2$ ir event. $CdCl_2$. Įpylus $SnCl_2$ tirpalo, baltos Hg_2Cl_2 nuosėdos, paskiau pilkos ir pagaliau juodos Hg nuosėdos.

Norėdami surasti Cd, pila į filtrato dalį konc. amoniako, nufiltruoja ir skystimą suleidžia su konc. amonio perchloratu. Baltos nuosėdos rodo, kad esama kadmio.

Ant filtro $PbSO_4$. Ekstrahuoja 3-N amonio acetatu. Ekstraktą parūgština keliais lašais konc. acto rūgšties ir deda kelis lašus K_2CrO_4. Geltonos $PbCrO_4$ nuosėdos.

Filtrate esti $CuSO_4$, $Bi_2(SO_4)_3$, $CdSO_4$. Prideda konc. amoniako. Mėlynas $Cu(NH_3)_4SO_4$ tirpalas ir baltos $Bi(OH)_3$ nuosėdos. Filtruoja.

Ant filtro $Bi(OH)_3$. Perplauna karštu NH_4Cl tirpalu ir apipila šaltu $NaHSnO_2$ tirpalu. Juodos Bi nuosėdos.

Filtrate esti $Cd(NH_3)_4SO_4$, $Cu(NH_3)_4SO_4$. Filtrato dalį suleidžia su konc. amonio perchlorato tirpalu. Baltos $Cd(NH_3)_4(ClO_4)_2$ nuosėdos. Mažiems Cu ir Cd kiekiams rasti garina dalį amoniakinio filtrato beveik sausai. Dalį liekanų tirpina labai praskiestoje acto rūgštyje ir to tirpalo keletą lašų suleidžia su 1 ml 1% brucino sulfato ir 5 lašais KBr. Baltos nuosėdos — kadmio brucino kompleksinis junginys.

Likusį tirpalą suleidžia su keletu $K_4Fe(CN)_6$ lašų. Raudonai rusvos $Cu_2Fe(CN)_6$ nuosėdos arba tik spalva.

20 lent. **Alavo pogrupio analizės schema**
(19 lent. tęsinys)

Į arseno, alavo ir stibio tiodruskių tirpalą (amonio polisulfido ekstraktą) pila 1-N druskos rūgšties iki ryškiai rūgščios reakcijos. Pasidariusias nuosėdas nufiltruoja, perkelia į mėgintuvėlį, apipila konc. HCl, keletą minučių pašildo ir filtruoja.

Ant filtro lieka As_2S_5, As_2S_3 ir S. Šildo su konc. azoto rūgštimi, pagaliau garina beveik sausai.

Likusios medžiagos dalį tirpina konc. druskos rūgštyje. Tirpalą vartoja Betendorfo reakcijai, suleisdami su pertekliumi alavo dichlorido tirpalo konc. druskos rūgštyje. Iš pradžių rusvumas, o vėliau — As nuosėdos.

Antrą likusios medžiagos dalį tirpina azoto rūgštyje ir gautą tirpalą vartoja reakcijai su amonio molibdatu. Išsiskiria geltonos $(NH_4)_3(MoO_3)_{12} . AsO_4$ nuosėdos.

Filtrate esti $SnCl_4$ ir $SbCl_3$. Filtrato lašą uždeda ant platininės plokštelės ar ant amalgamuoto varinio pinigo ir į skystimą įkiša smailų metalinio alavo gabaliuką, — taip, kad jis paliestų metalinę plokštelę. Pasidaro juoda Sb dėmė, nepranykstanti nuo konc. druskos rūgšties ir nuo Na_2O_2 tirpalo.

Be to, dar galima atlikti reakciją su natrio tiosulfatu. Pasidaro oranžinės Sb_2S_2O nuosėdos.

Į likusią filtrato dalį deda mažą metalinio cinko gabalėlį ir virina, kol jisai ištirpsta. Po to deda į tirpalą truputį gyvsidabrio dichlorido tirpalo ir pašildo. Pasidaro iš pradžių baltos, paskui pilkos ir pagaliau juodos (Hg_2Cl_2, Hg) nuosėdos.

rūgštimi ir prideda 2—3 lašus kalio geležies (II) heksacianido tirpalo. Jei yra vario, tuojau atsiranda raudonai rusva spalva arba iškrinta nuosėdos (36 psk.).

Antroji bismuto nuosėdų filtrato dalis suleidžiama su sočiu amoniakiniu amonio perchlorato tirpalu (žr. 37 psk.). Esant kadmio, atsiranda baltų nuosėdų.

Jei nėra vario, amoniakiniame tirpale galima identifikuoti kadmis. Tam tikslui nugarinamas amoniakas, tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi ir pridedama sieros vandenilio vandens. Jei yra kadmio, išsiskiria geltonos CdS nuosėdos.

Pastabos. Bismuto oksidruskių nuosėdas patartina plauti amonio chlorido tirpalu. Amonio chloridas pašalina galintį eventualiai būti gyvsidabrį ($HgNH_2Cl$). Čia pasitaikantieji gyvsidabrio junginiai duoda su stanitu juodą dėmę ir kliudo identifikuoti bismutą.

Vario reakcija su amoniaku nėra jautri. Be to, mėlyna spalva gali atsirasti ir nuo patekusio nikelio. Todėl be amoniako reakcijos, reikia varis patikrinti dar ir kuria nors kita reakcija.

63. TREČIOJI ANALIZINĖ GRUPĖ

Trečiajai analizinei grupei priskiriami sekantieji ionai: Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Mn^{++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{++} ir Fe^{+++}. Tie ionai pasižymi savo sulfidų geresniu tirpimu prask. rūgštyse, negu I ir II grupių metalų sulfidai. Dėl tos priežasties sieros vandenilis rūgščiame tirpale nenusodina trečiosios grupės metalų sulfidų. Tos grupės grupiniu reagentu vartojamas amonio sulfidas — $(NH_4)_2S$, arba amoniakinis tiriamasis tirpalas, veikiamas sieros vandeniliu. Abu tie reagentai šarminiame tarpe nusodina minėtus ionus sulfidų pavidalu. Aliuminio ir chromo pasidariusieji sulfidai hidrolizuojasi, ir todėl tie metalai nusėda ne sulfidų, bet hidroksidų pavidalu.

Skirstymas į pogrupius. Kartais trečiosios analizinės grupės metalai skiriami į du pogrupius: būtent cinko pogrupį — Zn, Ni, Co, Mn ir aliuminio pogrupį — Al, Cr, Fe. Tarp pogrupių yra tas skirtumas, kad cinko pogrupio metalų ionai nenusėda nuo amoniako, o aliuminio — nusėda. Fe(II) mažai tenusėda nuo amoniako, todėl, atskiriant pogrupius, geležis oksidinama iki Fe (III).

Organinių junginių ir H_3PO_4 veikimas. Trečiosios grupės ionų nusodinimo reakcijoms šarminėje aplinkoje kliudo daugelis organinių junginių ir fosforo rūgštis. Kai yra organinių junginių, pasidaro kompleksinių ionų, kurie nereaguoja su vartojamais reagentais ir nebenusėda. Kita vertus organinės rūgštys ir fosforo rūgštis šarminiame tarpe sudaro netirpias nuosėdas su IV analizinės grupės ionais, kurie tokiu būdu patenka prie trečiosios grupės metalų junginių nuosėdų.

Dėl tos tatai priežasties, prieš atskiriant trečiąją grupę, reikia visuomet patikrinti, ar analizuojamoje medžiagoje nėra kenksmingų priemaišų. Iš kenksmingų priemaišų didžiausią dėmesį reikia kreipti į fosforo rūgštį ir į organines medžiagas, nes šie junginiai labai pakeičia analizės eigą ir, be to, labai dažnai pasitaiko.

Kenksmingų medžiagų aptikimas ir jų pašalinimas aprašytas 58 psk. Kenksmingų medžiagų aptikimas atliekamas

antrosios grupės nuosėdų filtrate (III, IV ir V grupė). Pašalinus kenksmingas medžiagas gautame filtrate atskiriama trečioji grupė.

Trečiosios grupės atskyrimas. Tiriamasis tirpalas, atpalaiduotas nuo pirmosios ir antrosios analizinių grupių (filtratas), sukoncentruojamas iki mažo tūrio (4—6 ml). Sukoncentruotas, skaidrus skystimas neutralinamas amoniaku ir pridedama 3—5 ml 2-N amoniako tirpalo pertekliaus. Jei tiriamasis tirpalas nebuvo rūgštus, tai prieš dedant amoniaką, įdedama 1—3 ml 2-N amonio chlorido tirpalo. Į taip paruoštą mišinį dedama sieros vandenilio vandens perteklius (20—30 ml). Mišinys gerai suplakamas ir palaikomas užkimštame mėgintuvėlyje 15—20 min. Po to nupila dalį nusistojusio skysčio ir suleidžia su keliais lašais amoniako ir keliais ml sieros vandenilio vandens. Jei nuosėdų pasidaro, tai paimtą dalį prijungia prie viso tirpalo ir vėl veikia sieros vandenilio vandeniu ir amoniaku, imdami amoniako mažai ir visą mišinį šildydami. Pabaigus nusodinimą mišinys pašildomas ir filtruojamas. Filtratas turi būti bespalvis ar šviesiai geltonas. Jei filtratas būtų tamsios spalvos (nikelio sulfido koloidas), prideda praskiesto amonio acetato tirpalo, pavirina ir filtruoja pro kitą filtrą.

Nuosėdos (A): ZnS, NiS, CoS, MnS, FeS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$.

Filtratas: IV ir V analizinių grupių metalai.

Nikelio ir kobalto atskyrimas. Naujai pagaminti trečiosios grupės sulfidai (nuosėdos (A)) tuojau perkeliami į porcelianinę lėkštelę, apipilami nedideliu šalto 2-N druskos rūgšties ir sieros vandenilio vandens lygių tūrių mišiniu, stropiai maišoma stikline lazdele ir po 5 minučių filtruojama. Likusias ant filtro nuosėdas perplauna 1 kartą šaltu H_2S vandeniu ir ištekėjusį skystimą prijungia prie filtrato.

Nuosėdos (B): CoS, NiS.

Filtratas (C): $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CrCl_3$, $AlCl_3$.

Pastabos. Nikelio ir kobalto sulfidai gali taip pat ištirpti druskos rūgštyje, ypač kai jų yra mažai, o kitų metalų sulfidų daug. Tokiu atveju ir kobaltas ir nikelis patenka prie geležies ir mangano hidroksidų ir jų ten reikia ieškoti.

Nikelio ir kobalto atskyrimo būdas nėra tobulas dar ir todėl, kad ir dalis kitų metalų sulfidų gali likti neištirpę.

Kobalto ir nikelio identifikavimas. Kobalto ir nikelio sulfidų nuosėdos (B) plona vandens srovele nuplaunamos į lėkštelę, apipilamos trupučiu konc. druskos rūgšties, pridedama truputis vandenilio peroksido ir pašildoma. Juodos CoS, NiS nuosėdos ištirpsta. Nufiltravus išsiskyrusią sierą, skystimą nugarina iki kelių lašų.

2—3 lašus tirpalo mėgintuvėlyje apipila 5—10 ml šalto sotaus natrio hidrokarbonato tirpalo, prideda 1—2 lašu bromo vandens ir gerai suplaka. Jei yra kobalto, atsiranda žalia spalva (žr. 40 psk.). Į gautą tirpalą prideda dar 2—3 lašus bromo vandens ir pavirina. Esant nikelio, atsiranda mėlynai juodų nuosėdų (žr. 40 psk.). Be to, kobaltui identifikuoti atliekama reakcija su amonio rodanidu (40 psk.), o nikeliui — su dimetilglioksimu (39 psk.).

Geležies ir mangano atskyrimas. Kobalto ir nikelio sulfidų filtratas (C) su kitų metalų chloridais nugarinamas iki kelių ml, pridedama 5—10 ml vandens ir filtruojamos event. atsiradusios sieros nuosėdos. Po to vėl garinama iki mažo tūrio, pridedama 5—10 ml šarmų tirpalo ir dedama mažomis porcijomis sauso natrio peroksido (apie 1 ml), visa tai maišant ir aušinant indą šaltu vandeniu. Tuo tikslu lėkštelė ar tiglis įstatomi į šaltą vandenį. Pagaliau mišinį atsargiai pavirina 5—10 min., papildydami nugaravusį vandenį. Pabaigus virinti, praskiedžiama (2 kartus) vandeniu, ataušinama, filtruojama ir nuosėdos truputį perplaunamos šiltu vandeniu.

Nuosėdos (D): $Fe(OH)_3$, MnO_2H_2O.

Filtratas (E): $NaAlO_2$, Na_2CrO_4, $NaHZnO_2$.

Pastabos. Kai cinko esti mažai, o geležies ir mangano daug, tai visą cinką gali adsorbuoti geležies ir mangano hidroksidų nuosėdos. Norėdami aptikti tose nuosėdose cinką, ištirpina jas druskos rūgštyje, išgarina palaidą chlorą ir palaidą druskos rūgštį, liekanas ištirpina vandeny ir atlieka cinkui identifikuoti gyvsidabrio — vario — amonio rodanido reakciją (žr. 38 psk.).

Natrio peroksido reakcija su vandeniu aukštesnėje temperatūroje vyksta labai smarkiai, reakcijai sulėtinti aušinama. Reakcijai pasibaigus virinama, kad būtų suardytas peroksido perteklius.

Prieš praskiedžiant skystimo mišinį su natrio peroksidu, patartina atlikti chromui identifikuoti benzidino reakciją (žr. 43 psk.).

Mangano ir geležies identifikavimas. Paima į mėgintuvėlį aukščiau suminėtų geležies ir mangano hidroksidų nuosėdų (D), prideda 5 ml 4—5-N azoto rūgšties, deda truputį (apie 0,5 ml) sauso švino dioksido ir pavirina keletą minučių. Jei yra mangano, nuosėdoms nusistojus, skystimas įgyja violetinę spalvą ($HMnO_4$).

Likusias ant filtro geležies ir mangano hidroksidų nuosėdas (D) tirpina minimaliame konc. druskos rūgšties kiekyje ir gautą tirpalą praskiedžia vandeniu. Vieną tirpalo dalį panaudoja Berlyno mėlio, o kitą — amonio rodanido reakcijai, geležiai identifikuoti (žr. 42 psk.).

Chromo identifikavimas. Paima mažą dalį geležies ir mangano hidroksidų filtrato (E) (aliuminatas, chromatas ir cinkatas), parūgština sieros rūgštimi ir šaltą tirpalą suleidžia su eteriu ir su keletu lašų vandenilio peroksido ir skystimą atsargiai suplaka. Kai yra chromo (chromato), eterio sluoksnis gauna mėlyną spalvą (žr. 43 psk.).

Čia labai gerai tinka (chromui identifikuoti) reakcija su difenilkarbazidu. Tuo tikslu tirpalą parūgština acto rūgštimi ir veikia alkoholiniu difenilkarbazido tirpalu (žr. 43 psk.).

Cinko ir aliuminio identifikavimas. Variantas I. Dalis chromato, cinkato ir aliuminato tirpalo (E) parūgštinama druskos rūgštimi (lakmus). Druskos rūgštis dedama pakartotinai drauge su trupučiu alkoholio (chromo rūgščiai suardyti). Į beveik sausai išgarintą tirpalą dedama natrio acetato tirpalo, bet tik tiek, kad reakcija lakmaus atžvilgiu liktų dar rūgšti. Taip paruoštas skystimas pašildomas ir suleidžiamas su sieros vandenilio vandeniu. Mėgintuvėlis užkemšamas, supurtomas ir paliekamas 5—10 minučių. Jei yra cinko, išsiskiria baltos cinko sulfido nuosėdos.

Cinkui patikrinti nuosėdos nufiltruojamos, ištirpinamos ant filtro mažame 2-N druskos rūgšties kiekyje, pridedama natrio acetato tirpalo ir paskui kalio geležies (II) heksacianido tirpalo. Jei yra cinko, išsiskiria baltos nuosėdos.

Aliuminiui identifikuoti cinkato, aliuminato ir chromato tirpalo dalis (E) parūgštinama konc. azoto rūgštimi ir po to pašarminama amoniaku. Jei yra aliuminio, išsiskiria baltos aliuminio hidroksido nuosėdos.

Aliuminiui patikrinti nuosėdos nufiltruojamos, ištirpinamos minimaliam acto rūgšties kiekyje ir tirpalo lašas uždedamas ant alizarinu impregnuoto popierėlio. Jei yra aliuminio, atsiranda ant popierėlio raudona dėmė.

Alizarino popierėlis paruošiamas įmirkius filtruojamąjį popierių alizarino S alkoholiniame tirpale ir jį išdžiovinus džiovinimo spintoje.

Pastabos. Nesant chromo, nėra reikalo virinti tiriamą tirpalą su druskos rūgštimi ir alkoholiu. Tuomet analizės eiga yra labai lengva, nes cinkas atskiriamas sieros vandeniliu, o filtrate surandamas aliuminis.

Analizės eiga pagal I variantą laikoma, aplamai, geresne. Variantas II yra geresnis, esant daugiau cinko, negu aliuminio ir chromo.

Variantas II. Aliuminato, cinkato ir chromato tirpalas (E) parūgštinamas konc. azoto rūgštimi, pašarminamas amoniaku, virinamas ir paskui filtruojamas.

Filtrate esti Na_2CrO_4 ir $Zn(NH_3)_4(NO_3)_2$, o nuosėdose $Al(OH)_3$. Filtratą parūgština acto rūgštimi ir suleidžia su kalio geležies (II) heksacianidu baltoms nuosėdoms (cinkas) gauti.

Su aliuminio hidroksido nuosėdomis atliekama alizarino reakcija (žr. 44 psk.).

Pastabos. Trečiosios analizinės grupės ištyrimas gali būti atliktas ir pagal kitas, visai skirtingas analizės eigas. Pavyzdžiui, tos grupės metalų druskų tirpalą veikiant amoniaku, atskiriamas chromas, aliuminis ir geležis hidroksidų pavidalu, o nikelis, kobaltas ir cinkas lieka tirpale amoniakatų pavidalu.

Taip gautos hidroksidų nuosėdos labai adsorbuoja kitų metalų ionus ir niekuomet nebūna grynos.

Trečiosios analizinės grupės metalų ionus galima identifikuoti ir be sistemingos analizės eigos, reikia tik būti gerai susipažinusiam su kalbamų ionų specifinėmis reakcijomis.

21 lent. **Trečiosios grupės analizės schema**

Antrosios analizinės grupės ionų sulfidų filtratas sukoncentruojamas, pašarminamas amoniaku, pridedama sieros vandenilio vandens, suplakama, pašildoma ir filtruojama.

Nuosėdose esti III grupė: ZnS, NiS, CoS, MnS, FeS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$. Perkelia į lėkštelę ir veikia šaltu 2-N druskos rūgšties ir sieros vandenilio vandens mišiniu. Maišo, filtruoja ir nuosėdas perplauna H_2S vandeniu.	**Filtrate** esti IV ir V grupės ionai. Paliekama tolesnei analizei.

Liekanose esti juodi CoS, NiS. Nuplauna vandeniu į lėkštelę, tirpina HCl su H_2O_2 ir filtruoja. Filtratą ($CoCl_2$, $NiCl_2$) garina beveik sausai, praskiedžia, prideda sotaus $NaHCO_3$ tirpalo ir 1—2 lašu Br vandens. Žalia spalva rodo kobaltą. Prideda dar 2 lašu Br vandens ir pavirina. Mėlynai juodos nuosėdos rodo nikelį. Nikelį patikrina su dimetilglioksimu, o kobaltą su amonio rodanidu.	**Filtrate** esti $ZnCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$. Prideda šarmų ir mažomis porcijomis sauso natrio peroksido. Maišo, virina, praskiedžia vandeniu, filtruoja ir nuosėdas perplauna šaltu vandeniu.	
	Nuosėdose esti $Fe(OH)_3$, $MnO_2 H_2O$. Nuosėdų dalį apipila azoto rūgštimi, prideda PbO_2 ir pavirina, kad pasidarytų violetinis $HMnO_4$. Likusi nuosėdų dalis tirpinama druskos rūgštyje, pavirinama ir pridedama amonio rodanido, kad pasidarytų raudonas geležies rodanidas.	**Filtrate** esti $NaAlO_2$, Na_2CrO_4, $NaHZnO_2$. Filtrato dalis parūgštinama sieros rūgštimi, pridedama eterio ir keli lašai 30% H_2O_2. Suplaktas skystimas nudažo eterį mėlyna, aukštesnių chromo oksidų, spalva. Kita filtrato dalis parūgštinama azoto rūgštimi, pašarminama amoniaku ir užvirinama, kad išsiskirtų baltos $Al(OH)_3$ nuosėdos. Nuosėdas nufiltruoja ir pavartoja aliuminio reakcijai su alizarinu, o filtratą parūgština acto rūgštimi ir prideda kalio geležies (II) heksacianido, kad gautų baltų cinko geležies heksacianido nuosėdų.

64. KETVIRTOJI ANALIZINĖ GRUPĖ

Ketvirtosios analizinės grupės metalų ionai — Ca^{++}, Sr^{++} ir Ba^{++} pasižymi tuo, kad jie sudaro vandenyje netirpius karbonatus — $CaCO_3$, $SrCO_3$ ir $BaCO_3$. Dėl tos tatai priežasties tos grupės grupiniu reagentu yra amonio karbonatas — $(NH_4)_2CO_3$.

Ketvirtosios analizinės grupės atskyrimas. Atpalaiduotas nuo pirmųjų trijų analizinių grupių tiriamasis skystimas (amonio sulfido filtratas) sukoncentruojamas iki kelių ml. Kadangi tame skystime gali būti šiek tiek trečiosios grupės metalų, tai patartina į koncentruojamą tirpalą pridėti truputį amoniako ir sieros vandenilio vandens ir, sukoncentravus tirpalą, nufiltruoti išsiskyrusias (eventualiai) sulfidų nuosėdas.

Sukoncentruotas tirpalas suleidžiamas su 2—3 ml konc. druskos rūgšties, užvirinamas ir nufiltruojama išsiskyrusi siera, kuri atsiranda susiardžius amonio polisulfidui.

Gautas filtratas išgarinamas sausai ir lėkštelė su sausom liekanom atsargiai kaitinama iš pradžių ant smėlio vonios, o paskui tiesiog ant ugnies, kol tik lekia amonio druskų dūmai. Amonio druskų didesnius kiekius reikia pašalinti, nes, dideliam jų kiekiui esant, kalcis, stroncis ir baris ne pilnai, o kartais ir visiškai nenusėda nuo amonio karbonato.

Iškaitintos liekanos apipilamos 5—10 ml vandens, parūgštinama druskos rūgštimi, gerai išmaišoma stikline lazdele ir nufiltruojama išsiskyrusi anglis ir kartais kitokios neištirpusios priemaišos.

Filtratas silpnai pašarminamas konc. amoniaku, pridedama 5—10 lašų 2-N amonio chlorido ir 5—10 ml 2-N amonio karbonato. Visas mišinys užvirinamas, palaikomas 15—20 min. užkimštame mėgintuvėlyje, po to vėl užvirinamas ir pagaliau filtruojamas, o nuosėdos perplaunamos šaltu vandeniu.

Nuosėdos (A): $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ (IV grupė), čia gali patekti ir nedideli kiekiai magnio.

Filtratas (B): Mg, K, Na, Li (V grupė).

Pastabos. Esant per daug amonio druskų, amonio karbonatas nepilnai nusodina kalcį, stroncį ir barį, o visai nesant amonio druskų, nusėda magnis oksikarbonato pavidalu.

Nusodinant amonio karbonatu, reikia dėti truputis amoniako, kad amonio hidrokarbonatas būtų paverstas karbonatu (žr. 45 psk.).

Ilgas virinimas yra kenksmingas, nes karbonatų nuosėdos gali pradėti tirpti amonio chloride:

$$CaCO_3 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O + CO_2.$$

Bario, stroncio ir net kalcio gali kartais maža tepatekti sistemingoje analizėje į ketvirtą grupę, nes, atskiriant antrąją ir trečiąją grupę, jie gali nusėsti sulfatų pavidalu. Be to, amonio karbonatas išskiria nuosėdomis tik, palyginti, ne labai mažus kalbamų ionų kiekius. Dėl tų priežasčių galima kartais nesurasti bario, stroncio ir net kalcio. Kilus abejonių, ar kalbamų ionų esama, jų ieškoma pradinėje tiriamoje medžiagoje. Tuo tikslu 0,1—0,2 g tiriamosios medžiagos, ištirpintos 3—5 ml druskos rūgštimi parūgštintame vandenyje, suleidžiama su 0,5—1 ml konc. sieros rūgšties. Mišinys ataušinamas ir pridedama 5—10 ml etilo alkoholio. Visa gerai sumaišoma, nuosėdos trinamos stikline lazdele ir pagaliau filtruojama. Perplautos alkoholiu nuosėdos virinamos 15 min. 5—15 ml sotaus sodos tirpalo vis papildant vandens, kad skystimo tūris nesumažėtų. Mišinys nufiltruojamas, nuosėdos perplaunamos šaltu vandeniu ir tirpinamos karštoje 2-N acto rūgštyje. Skystimas veikiamas sieros vandenilio vandeniu švinui ir kai kuriems kitiems metalams atskirti. Sulfidų nuosėdos nufiltruojamos, o filtratas išgarinamas iki mažo tūrio. Tokiu būdu gautame tirpale esti baris, stroncis ir kalcis acetatų pavidalu; čia ir identifikuojami tie metalai.

Bario atskyrimas ir identifikavimas. Karbonatų nuosėdos (A) tirpinamos ant filtro koncentruotoje acto rūgštyje, pakartotinai veikiant tuo pačiu rūgšties kiekiu. Gautasis skystimas išgarinamas beveik sausai. Liekanos apipilamos 2 ml 2-N acto rūgšties ir 5 ml 2-N amonio acetato ir užvirinama. Į karštą skystimą pridedama lašais 1 ml 2-N kalio chromato ir vis plakama, o pagaliau užvirinama. Geltonos nuosėdos rodo, kad esama bario. Drauge su $BaCrO_4$ čia gali pasidaryti ir šiek tiek stroncio chromato nuosėdų. Mišinys nufiltruojamas. Filtratas turi būti šviesiai oranžinės spalvos. Jei filtratas esti bespalvis, tai dar pridedama truputis kalio chromato, užvirinama ir vėl filtruojama.

Nuosėdos (C): $BaCrO_4$, event. stroncio pėdsakai.

Filtratas (D): stroncis, kalcis, event. magnio nedideli kiekiai.

Pastabos. Iš stipriai rūgštaus tirpalo (acto rūgštimi) ne pilnai teišsiskiria bario chromatas, rūgštingumui sumažinti dedamas natrio acetatas. Kita vertus, šarmingame tirpale gali nusėsti ir stroncio chromatas.

Kalio chromatas dedamas lašais, vis maišant, kad vienoje vietoje nepasidarytų daug nuosėdų, galinčių adsorbuoti stroncį.

Reikia vengti kalio chromato didelio pertekliaus, kad nuo jo nenusėstų stroncis.

Esant mažai bario, sunku pastebėti bario chromato nuosėdas spalvotame tirpale. Nuosėdos geriau pastebimos perfiltravus mišinį (ant filtro) ir perplovus šaltu vandeniu.

Bario patikrinimas. Bario chromato nuosėdos (C) perplaunamos 2—3 kartus šaltu vandeniu ir pakartotinai veikiamos ant filtro mažu karštos druskos rūgšties kiekiu. Gautas skystimas sausai išgarinamas. Liekanos apipilamos 1 ml 2-N acto rūgšties ir 2—3 ml 2-N amonio acetato, pašildoma ir pridedama 0,5 ml 2-N kalio chromato. Geltonos nuosėdos rodo esant barį, nes stroncio chromato nuosėdų čia nebepasidaro.

Pastaba. Atliekant bario liepsnos dažymo reakciją reikia turėti galvoje, kad ji pasiseka tik koncentruotuose tirpaluose.

Stroncio atskyrimas ir identifikavimas. I variantas. Bario chromato filtratą (D) pašarmina konc. amoniaku, dėdami reagento lašais iki silpnai šarminės reakcijos. Esant kiek didesniems stroncio kiekiams, atsiranda geltonų $SrCrO_4$ nuosėdų. Dabar deda į mišinį amonio karbonato tirpalo perteklių, po to prideda 5—10 lašų 2-N amonio chlorido, užvirina ir laiko 15—20 min. užkimštame mėgintuvėlyje. Paskui vėl užvirina ir filtruoja $SrCO_3$ ir $CaCO_3$ nuosėdas, kurias perplauna šaltu vandeniu. Nuosėdas ant filtro ištirpina mažiausiame acto rūgšties kiekyje. Tame tirpale esti kalcio ir stroncio acetatai. Tirpalo dalį išgarina beveik sausai, ištirpina vandenyje ir su-

leidžia su 4 tūriais gipso vandens arba su 1 tūriu 0,25% amonio sulfato ir pavirina. Esant stroncio, kuriam laikui praslinkus, atsiranda baltų stroncio sulfato nuosėdų.

Kalcio identifikavimas. I variantas. Antroji dalis kalcio ir stroncio acetatų tirpalo suleidžiama su amoniako ir amonio sulfato tirpalu, pavirinama ir po 20 min. filtruojama (atskiriamas stroncis). Filtratas praskiedžiamas trigubu vandens kiekiu ir suleidžiamas su puse tūrio 0,5-N amonio oksalato tirpalo. Jei yra kalcio, atsiranda (kartais tik po 15 min.) baltų $CaC_2O_4 . H_2O$ nuosėdų.

Pastaba. Kalcį galima identifikuoti ir esant bariui. Tuo tikslu bario, stroncio ir kalcio acetatų tirpalas suleidžiamas su amonio sulfato ir amoniako tirpalu, pavirinama ir po 20 min. nufiltruojama (atskiriama $BaSO_4$, $SrSO_4$). Filtratas praskiedžiamas trigubu vandens tūriu ir veikiamas amonio oksalatu. Esant kalcio, išsiskiria baltos kalcio oksalato nuosėdos.

Bario ir stroncio identifikavimas. II variantas. Bario chromato filtratą (D) pašarmina konc. amoniaku, pašildo iki 60—70° ir po truputį prideda 5 ml 95% alkoholio, kiekvieną kartą gerai plakdami mišinį. Skystimą ataušinus išsiskiria geltonas bario chromatas. Jei nuosėdų pasidaro daug, tai prideda dar 2 ml 2-N kalio chromato ir 5 ml alkoholio, suplaka ir po 5 min. filtruoja. Nuosėdas plauti galima tik alkoholiu, nes vandenyje stroncio chromatas žymiai tirpsta.

Stroncio chromato filtratą suleidžia su puse tūrio 0,5-N amonio oksalato tirpalo. Kalcio oksalato nuosėdos čia pasidaro kartais tik po kelių min.

65. PENKTOJI ANALIZINĖ GRUPĖ

Penktosios grupės ionai — Mg^{++}, K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+ ($NH_2 . OH$, N_2H_4) — pasižymi tuo, kad neturi grupinio reagento, t. y. nei vienas vartojamų reagentų neduoda nuosėdų su visais tos grupės nariais. Be to, didesnioji penktosios grupės ionų junginių dalis yra vandenyje tirpios medžiagos.

22 lent. **Ketvirtosios grupės analizės schema**

Trečiosios grupės sulfidų ir hidroksidų filtratas nugarinamas iki mažo tūrio, pridedama amoniako ir sieros vandenilio, dar pagarinama ir nufiltruojami išsiskyrę (event.) sulfidai. Į filtratą prideda 3—5 ml konc. druskos rūgšties, pavirina ir nufiltruoja išsiskyrusią (event.) sierą. Filtratą sausai išgarina ir liekanas kaitina, kol nustoja ėję amonio druskų dūmai. Liekanas apipila 5—10 ml vandens, prideda kelis lašus 2-N druskos rūgšties, pamaišo ir nufiltruoja (event.) anglį.

Filtratą silpnai pašarmina konc. amoniaku, prideda 2-N amonio chlorido (iki 1 ml) ir deda perteklių amonio karbonato tirpalo. Skystimą užvirina, filtruoja ir nuosėdas perplauna šaltu vandeniu.

Nuosėdose esti $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$.	**Filtrate** esti V grupės ionai. Paliekama tolesnei analizei.

Tirpina ant filtro konc. acto rūgštyje, garina beveik sausai, apipila 2 ml 2-N acto rūgšties ir 5 ml amonio acetato, užvirina, deda lašais 1 ml 2-N kalio chromato, vis suplakdami skystimą. Pagaliau užvirina. Geltonos $BaCrO_4$ nuosėdos. Ataušintą mišinį nufiltruoja ir į filtratą lašina kalio chromato (pakartotinai), užvirina ir filtruoja. Tatai kartoja, kol nebesidaro nuosėdų ir kol filtratas įgauna šviesiai geltoną spalvą.

Nuosėdose esti $BaCrO_4$. Bariui patikrinti perplautas šaltu vandeniu nuosėdas paliečia konc. druskos rūgštimi suvilgyta platinos viela ar magnezijos lazdele. Gelsvai žalia liepsnos spalva rodo, kad esama bario.	**Filtrate** esti stroncis ir kalcis. Suleidžia su konc. amoniaku ir užvirina. Esant ne mažai stroncio — geltonos $SrCrO_4$ nuosėdos. Visa suleidžia su amonio karbonato tirpalu, užvirina, palaiko 20 min., vėl užvirina ir filtruoja. Nuosėdas perplauna šaltu vandeniu ir ištirpina acto rūgštyje.	
	Acetatų tirpalo dalį garina beveik sausai, liekanas tirpina vandenyje ir skaidrų tirpalą suleidžia su 0,25% amonio sulfatu arba su keturiais tūriais gipso vandens. Baltos $SrSO_4$ nuosėdos. Stronciui patikrinti nuosėdas įneša ant platinos vielos ar ant magnezijos lazdelės į redukcijos liepsną. Po kurio laiko suvilgo konc. druskos rūgštimi ir vėl įneša į liepsną. Karmino raudona liepsnos spalva rodo, kad esama stroncio.	Acetatų tirpalo dalį suleidžia su amoniaku ir amonio sulfatu, pavirina, palaukia 20 min. ir filtruoja. Filtratą praskiedžia trigubu vandens kiekiu ir prideda lygų tūrį 0,5-N amonio oksalato tirpalo. Baltos CaC_2O_4 nuosėdos. Kalciui patikrinti stroncio ir kalcio acetatų tirpalo dalį suleidžia su puse tūrio etilo alkoholio, pašildo iki 50° ir prideda truputį naujai paruošto amonio geležies (II) heksacianido tirpalo. Baltos $(NH_4)_2CaFe(CN)_6$ nuosėdos rodo, kad esama kalcio.

Amonio identifikavimas. Amonį reikia identifikuoti originalioje tiriamojoje medžiagoje, bet ne analizės eigos metu, nes analizės eigoje, atskiriant grupes, įvedamas į tiriamąją me-

džiagą amoniakas ir amonio druskos. Dažniausiai amonis identifikuojamas lakmaus popierėlio (su šarmais) arba Neslerio reakcijomis (žr. 52 psk.).

Hidrazinas ir hidroksilaminas, reikia identifikuoti taip pat originalioje medžiagoje (žr. 53 ir 54 psk.), nes analizės eigoje abi tos medžiagos susiardo.

Šarminių metalų radimas iš liepsnos nudažymo. Natriui aptikti geriausiai tinka originalios tiriamosios medžiagos tirpalas azoto arba druskos rūgštyje. Kiek galima sukoncentruotas tirpalas paimamas platinos viela ar magnezijos lazdele ir įnešamas į bespalvę liepsną. Jei yra natrio, liepsna įgauna geltoną spalvą, kuri išsilaiko kelias sekundes. Jei geltona spalva esti neryški arba jei ji išsilaiko tik trumpą laiką, tai natrį reikia ieškoti sistemingoje analizės eigoje.

Kalis ir litis pažįstami iš liepsnos nudažymo, vartojant šviesos filtrus (žr. psk. 26, 49 ir 51), kaip indigo ar kobalto stiklą.

Pastabos. Liepsnos reakcijos pavyksta tik su, palyginti, konc. tirpalais.

Ne kiekvienas mėlynas stiklas yra kobalto stiklas, todėl norint naudotis mėlynu stiklu kaip šviesos filtru, reikia visų pirma jisai išbandyti su atitinkamų metalų grynų druskų liepsnos dažymo reakcijomis.

Tirpalo paruošimas Mg, K, Na ir Li aptikti. Ketvirtos grupės karbonatų filtratas, t. y. tirpalas be pirmųjų keturių grupių jonų, išgarinamas sausai, pakaitinama ir, pakartotinai pridedant po 1—2 ml konc. azoto rūgšties, vis sausai išgarinant. Liekanos kaitinamos, kol nustoja ėję amonio druskų dūmai ir NO bei NO_2.

Liekanos (A) esti magnio oksidas, ličio hidroksidas ir kalio, natrio, ličio nitritai bei nitratai.

Pastabos. Amonio druskoms pašalinti reikia kaitinti arti raudonos kaitros, vadžiojant degiklio liepsną lėkštelės dugnu ir šonais.

Raudonoje kaitroje gali išlėkti šarminių metalų druskos.

Garinant liekanas su azoto rūgštimi ir po to kaitinant, pilniau pasišalina amonio druskos.

Mg, K, Na ir Li identifikavimas. Kaitinant amonio druskas likusios liekanos (A) ištirpinamos vandenyje, pridedami keli lašai 0,5-N druskos rūgšties, pašildoma ir, jei yra nuosėdų, perfiltruojama (filtratas (B)).

Magnio identifikavimas. Mažoje filtrato (B) dalyje identifikuojamas magnis oksiantrachinono, fosfato ar difenilkarbazido reakcijomis, aprašytomis 48 psk.

Magnio pašalinimas. Magniui atskirti prideda į filtratą (B) 5 ml 2-N sieros rūgšties, garina ir paskui šildo, kol išgaruoja sieros rūgšties perteklius. Drėgnas liekanas apipila 2—3 ml vandens, deda perteklių bario hidroksido tirpalo (Mg ir SO_4 nusodinti), sumaišo, užvirina ir filtruoja.

Į nuosėdas patenka magnio hidroksidas, bario sulfatas ir karbonatas.

Filtrate (C) esti šarminių metalų ir bario hidroksidai.

Pastaba. Nuosėdose galima patikrinti magnį. Tuo tikslu perplauna jas labai prask. kalio šarmų ir kalio sulfato tirpalu (ličio pėdsakams pašalinti), tirpina mažame 0,1-N sieros rūgšties kiekyje ir gautame tirpale atlieka magniui identifikuoti reakcijas pagal 48 psk.

Bario pašalinimas. Į filtratą (C) leidžia CO_2, užvirina ir dar leidžia anglies dioksido. Po 10 min. nufiltruoja nusėdusį bario karbonatą. Filtratą parūgština druskos rūgštimi, išgarina sausai ir truputį pakaitina.

Liekanos (D): KCl, NaCl ir LiCl.

Ličio atskyrimas. Sausas liekanas apipila abs. alkoholiu, prisotintu sausomis HCl dujomis, gerai sutrina ir visą perkelia į sausą mėgintuvėlį. Aušindami mėgintuvėlį, leidžia į mišinį sausą HCl, nes reikia, kad mišinys gerai prisisotintų HCl dujų. Po to mėgintuvėlį užkemša, palaukia pusvalandį, filtruoja per mažą sausą filtrą ir filtro turinį vieną kartą perplauna abs. alkoholiu, prisotintu HCl.

Liekanose (E) esti KCl, NaCl.

Filtrate (F) — LiCl.

Kalio ir natrio identifikavimas. Kalio ir natrio chloridų liekanas (E) ištirpina mažame vandens kiekyje ir su gautu tir-

palu atlieka natrio ir kalio identifikavimo natrio kobalto heksanitrito ir kalio stibiato reakcijas, kaip 49 ir 50 psk. aprašyta.

Ličio identifikavimas. Ličio chlorido tirpalas [filtratas (F)] išgarinamas beveik sausai, pridedama 1 ml alkoholio ir 1—2 ml konc. amoniako ir po kelių minučių filtruojama per sausą filtrą. Filtratą pašildo iki 40°, prideda 1—2 lašu 0,5-N natrio hidrofosfato — Na_2HPO_4 ir gerai suplaka. Baltos Li_3PO_4 nuosėdos rodo, kad esama ličio.

Be to, patartina sukoncentruoti ličio chlorido tirpalą iki mažo tūrio ir atlikti liepsnos dažymo reakciją, pasinaudojant plonu indigo sluoksniu (žr. 26 ir 51 psk.).

Pastabos. Ličiui aptikti negalima vartoti amonio hidrofosfato, kuris alkoholiniame tirpale, ir nesant ličio, duoda baltų nuosėdų.

Mg, K ir Na identifikavimas, nesant ličio

Iškaitintos liekanos (A) ištirpinamos vandenyje, pridedama 2—3 lašai 0,5-N druskos rūgšties, pašildoma ir, jei yra nuosėdų, perfiltruojama (filtratas (G)).

Magnio identifikavimas. Mažą filtrato (G) dalį pašarmina konc. amoniaku ir prideda natrio hidrofosfato (žr. 48 psk.). Kristalinės magnio amonio fosfato nuosėdos rodo esant magnį.

Pastabos. Reikia turėti galvoje, kad nuosėdos gali pasidaryti ir nuo kitų, blogai atskirtų, III ir IV grupių metalų, todėl gautos nuosėdos tiriamos mikroskopu, ar tikrai kristalai turi būdingas formas.

Patartina, be to, su gautomis nuosėdomis atlikti difenilkarbazido arba oksiantrachinono reakcijas, aprašytas 48 psk.

Magnio pašalinimas. Kaliui ir natriui identifikuoti reikia turėti tiriamasis tirpalas be magnio druskų, kurioms pašalinti imamas filtratas (G), supilamas į porcelianinę lėkštę ir pašarminamas bario hidroksido tirpalu. Bario hidroksido turi pakakti magniui nusodinti, bet didelio jo pertekliaus reikia vengti, nes jis komplikuoja tolimesnę analizę.

Visą mišinį dabar užvirina ir, kiek ataušinę, filtruoja. Nuosėdose esti magnio hidroksidas su bario karbonatu, o filtrate — kalis, natris ir bario hidroksidas.

23 lent. **Penktosios grupės analizės schema**

Į mažą tiriamosios medžiagos dalį prideda šarmų ir virš mišinio laiko drėgną, raudoną lakmaus popierėlį. Pamėlynavimas rodo, kad esama amonio.

Atskyrus IV grupės metalų karbonatus, likęs filtratas sausai išgarinamas ir liekanos iškaitinamos. Po to pakartotinai garina su konc. azoto rūgštimi, liekanas kaitina ir ištirpina vandenyje su keliais lašais prask. HCl. Jei ne pilnai ištirpsta — filtruoja.

Tirpale esti magnio, kalio, natrio, ličio nitratai ir chloridai.

Mažą tirpalo dalį suleidžia su 1, 2, 5, 8-oksiantrachinonu ir prideda praskiest. KOH. Mėlynos nuosėdos ar rugiagėlių spalva rodo, kad esama magnio.

Kitą mažą tirpalo dalį suleidžia su difenilkarbazido ir šarmų tirpalo mišiniu. Užvirina, ataušina ir filtruoja. Nuosėdas plauna karštu vandeniu. Raudonai violetinė nuosėdų spalva rodo, kad esama magnio.

Radus magnį, likęs tirpalas sausai išgarinamas, pridedama 5 ml prask. sieros rūgšties, garinama ir kaitinama beveik sausai. Liekanas apipila vandeniu, prideda bario hidroksido perteklių, sumaišo, pavirina ir filtruoja.

Nuosėdose esti $BaSO_4$, $BaCO_3$, $Mg(OH)_2$. Magniui patikrinti nuosėdas plauna prask. KOH, tirpina mažame prask. H_2SO_4 kiekyje, prideda du tūriu alkoholio ir filtruoja. Filtratą pašarmina konc. NH_3 ir deda natrio hidrofosfato. Baltos kristal. nuosėdos rodo magnį. Su nuosėdom atlieka difenilkarbazido reakciją.

Filtrate esti KOH, NaOH, LiOH, $Ba(OH)_2$. Bariui pašalinti leidžia CO_2, virina, dar leidžia CO_2, pašildo ir po 10 min. filtruoja. Filtratą parūgština HCl, sausai išgarina ir iškaitina. Liekanas apipila abs. alkoholiu, prisotintu HCl ir dar leidžia sauso HCl. Paskui filtruoja per sausą filtrą ir 1 kartą perplauna abs. alkoholiu, prisotintu HCl.

Filtrate LiCl. Garina beveik sausai, prideda 1 ml alkoholio ir 1 ml konc. NH_3 ir po kelių min. filtruoja. Tirpalą pašildo, deda 2 lašu natrio hidrofosfato ir suplaka. Baltos Li_3PO_4 nuosėdos.

Liekanose — KCl, NaCl. Tirpina vandenyje ir (event.) filtruoja.

Tirpalo dalį suleidžia su natrio kobalto heksanitritu. Po 10 min. geltonos kristalinės nuosėdos rodo, kad esama kalio.

Tirpalo dalį suleidžia su lygiu tūriu kalio stibiato ir suplaka. Per kelias valandas pasidariusios baltos, krist. nuosėdos rodo, kad esama natrio.

Tirpalo 1 ml suleidžia su lygiu tūriu cinko uranilo acetato. Per 15 min. pasidariusios žalsvai geltonos, krist. nuosėdos rodo, kad esama natrio.

Gautąjį filtratą suleidžia su amonio karbonato perteklium, užvirina ir filtruoja. Į nuosėdas patenka bario karbonatas, o į filtratą — kalis, natris ir amonio druskos.

Filtratui atpalaiduoti nuo amonio druskų išgarina jį sausai, pakaitina ir paskui pakartotinai garina pridėdami konc. azoto rūgšties. Pagaliau smarkiai kaitina, kol nustoja eiti amonio druskų dūmai. Liekanas apipila mažu vandens kiekiu ir filtruoja per mažą filtrą.

Filtrate (H) esti kalio ir natrio nitritai bei nitratai.

Kalio identifikavimas. Filtrato (H) dalį suleidžia su lygiu tūriu naujai paruošto natrio kobalto heksanitrito tirpalo. Per

24 lent. **Penktosios grupės analizės schema, nesant ličio**

Į mažą originalios tiriamosios medžiagos dalį deda šarmų ir virš mišinio laiko drėgną, raudoną lakmaus popierėlį. Popierėlio pamėlynavimas rodo, kad esama amonio.

Atskyrus IV grupę likęs filtratas sausai išgarinamas ir kaitinamos liekanos, kol nustoja ėję amonio druskų dūmai. Liekanas pakartotinai garina su konc. azoto rūgštimi ir dar kartą iškaitina. Liekanas apipila vandeniu ir parūgština druskos rūgštimi. Jei yra nuosėdų — filtruoja.

Tirpale esti magnio, kalio, natrio nitratai ir chloridai.

Mažą tirpalo dalį pašarmina konc. amoniaku, prideda natrio hidrofosfato, suplaka ir palaukia. Esant magnio—kristalinės $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ nuosėdos. Kristalų formą tiria mikroskopu arba patikrina, ar yra magnio, difenilkarbazidu.

Kitą taip pat mažą tirpalo dalį suleidžia su 1 ml 1, 2, 5, 8-oksiantrachinono tirpalo, prideda kelis lašus šarmų tirpalo. Jei yra magnio, atsiranda mėlynų nuosėdų ar tik pasireiškia rugiagėlių spalva.

Magnio pašalinimas. Jei yra magnio, į likusį tirpalą deda bario hidroksido perteklių, užvirina, ataušina ir filtruoja. Filtratą suleidžia su amonio karbonato perteklium, užvirina ir filtruoja. Filtratą garina sausai, liekanas kaitina, paskui pakartotinai garina su konc. azoto rūgštimi. Liekanas iškaitina, apipila vandeniu ir filtruoja.

Filtrate — kalio ir natrio nitratai.

Filtrato dalį suleidžia su lygiu tūriu natrio kobalto (III) heksanitrito tirpalo, suplaka ir palaukia 10 minučių. Geltonos $K_2NaCo(NO_2)_6$ kristalinės nuosėdos rodo, kad esama kalio.

Filtrato dalį suleidžia su lygiu tūriu kalio stibiato tirpalo, suplaka ir palaukia keletą valandų. Kristalinės NaH_2SbO_4 nuosėdos rodo, kad esama natrio.

Filtrato dalį suleidžia su lygiu tūriu uranilo cinko acetato tirpalo ir palaukia 15 minučių. Žalsvai geltonos kristalinės $(UO_2)_3 ZnNa(CH_3COO)_9 9H_2O$ nuosėdos rodo, kad esama natrio.

10 min. atsirandančios geltonos kristalinės $K_2NaCo(NO_2)_6$ nuosėdos rodo, kad esama kalio.

Natrio identifikavimas. Filtrato (H) dalį sukoncentruoja iki mažo tūrio ir suleidžia su lygiu tūriu kalio stibiato skaidraus tirpalo. Laike kelių valandų atsiradusios kristalinės nuosėdos (ant mėgintuvėlio sienelių ir dugno) rodo, kad esama natrio.

Pastaba. Dar tinkamesnė reakcija natriui aptikti čia būtų su cinko uranilo acetatu (žr. 50 psk.).

66. LAŠŲ ANALIZĖS EIGA

Visi kationai lašų analizėje skiriami į dvi grupes. Pirmąją grupę sudaro kationai, kurie neduoda nuosėdų su amonio sulfido pertekliumi. Į tą grupę patenka K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Sn^{++}, Sn^{++++}, Sb^{+++}, Sb^{+++++}, As^{+++} ir As^{+++++}. Tų ionų sulfidai yra arba vandenyje tirpios medžiagos arba tie sulfidai ištirpsta amonio sulfido tirpale (pertekliuje) ir sudaro tirpias tiodruskes.

Pirmoji lašų analizės grupė skirstoma dar į du pogrupius. Prie pirmojo pogrupio priskiriami ionai, gaminantieji vandenyje tirpius sulfidus, t. y. kalis, natris, amonis, magnis, kalcis, stroncis ir baris. Prie antrojo pogrupio priklauso ionai, kurių vandenyje netirpūs sulfidai ištirpsta amonio sulfide, t. y. alavas, stibis ir arsenas.

Prie antrosios grupės priskiriami ionai, kurių sulfidai netirpsta nei vandenyje, nei amonio sulfido tirpale. Tai grupei priklauso Hg^+, Hg^{++}, Pb^{++}, Bi^{+++}, Ag^+, Cd^{++}, Cu^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Mn^{++}, Al^{+++} ir Cr^{+++}. Aliuminis ir chromas patenka į nuosėdas čia ne sulfidų, bet hidroksidų pavidalu (hidrolizė).

Nors toksai kationų suskirstymas į grupes ir yra gana griežtas ir tuo patogus, bet analizuojamieji ionai retai kuomet analizės eigoje tesuskirstomi į tas lašų analizės grupes, nes lašų analizė yra tik pagalbinė makro analizės priemonė. Dėl tos tatai priežasties analizuojamosios medžiagos kationai, paprastai, suskirstomi į 5-ias makro analizės grupes jau aprašytu būdu, o atskiri ionai identifikuojami lašų metodu. Tinkamiausios lašų reakcijos aprašytos atskirų kationų reakcijų poskyriuose.

VII. ANIONŲ REAKCIJOS

67. ACETATAS

Bevandenė acto rūgštis — CH_3COOH yra kieta kristalinė medžiaga. Ji lydosi 17°, o verda 118° temperatūroje ir turi būdingą kvapą. Su vandeniu maišosi (tirpsta) bet kuriais santykiais. Tatai yra silpna rūgštis, todėl jos druskos vandenyje esti stipriai hidrolizuotos. Acto rūgštis pasižymi palinkimu sudaryti kompleksines druskas, pvz.

$$[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]CH_3COO.$$

Visi acetatai gerai tirpsta vandenyje, tik sidabro acetatas tirpsta kiek blogiau. Tačiau ir gerai tirpstą acetatai aukštesnėje temperatūroje hidrolizuojasi ir gali sudaryti oksidruskių nuosėdų.

Visi acetatai kaitinami susiskaido ir atpalaiduoja degių dujų, be to, kaitinamajame vamzdelyje lieka kietų medžiagų:

$$2NaCH_3COO = Na_2CO_3 + (CH_3)_2CO.$$

Konc. sieros rūgštis kambario temperatūroje, o praskiesta aukštesnėje temperatūroje išskiria iš acetatų būdingo kvapo acto rūgštį:

$$NaCH_3COO + H_2SO_4 = NaHSO_4 + CH_3COOH.$$

Geležies (III) chloridas nudažo neutralius acetato tirpalus raudonai:

$$9CH_3COONa + 3FeCl_3 + 2H_2O =$$
$$= [Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]\ CH_3COO + 9NaCl + 2CH_3COOH.$$

Praskiedžiant tokį raudoną skystimą ir jį virinant, pasidaro rusvų nuosėdų:

$$Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6CH_3COO + 3H_2O = Fe_3O_3(OH)_2(CH_3COO) + 6CH_3COOH.$$

Kakodilo reakcija. Atsargiai kaitinant mažam mėgintuvėlyje sausus acetatus su trupučiu arseno trioksido — As_2O_3 ir trupučiu bevandenės sodos, pasidaro nepaprastai biauraus kvapo kakodilo oksidas:

$$4NaCH_3COO + As_2O_3 = (CH_3)_2As\text{-}O\text{-}As(CH_3)_2 + 2CO_2 + 2Na_2CO_3.$$

Pastabos. Uostyti reikia atsargiai, nes kakodilo oksidas yra stiprūs nuodai.

Reakcija yra jautri ir būdinga, bet kai kurios organinės rūgštys kaip sviesto, valerijono ir kitos taip pat duoda kakodilo reakciją, tačiau neorganinėse medžiagose tos rūgštys nepasitaiko.

Kai analizuojama tirpalas, tai reikia jis pašarminti soda ir po to sausai išgarinti, nes garinant rūgščius tirpalus acto rūgštis išlekia.

68. CIANIDAS

Bevandenis ciano vandenilis — HCN yra lakus, degus ir nepaprastai nuodingas skystimas. Jisai verda 26° temperatūroje, maišosi su vandeniu bet kuriais santykiais ir turi būdingą migdolų kvapą.

Tatai yra labai silpna rūgštis, jos druskos vandenyje stipriai hidrolizuojasi, todėl šarminių metalų cianidų tirpalai turi šarminę reakciją ir karčiųjų migdolų kvapą:

$$KCN + H_2O = K^+ + OH^- + HCN.$$

Oro anglies dioksidas suriša hidroksilo ionus:

$$OH^- + CO_2 = HCO_3^-.$$

Todėl cianido hidrolizės reakcijos pusiausvyra pasistumia dešinėn:

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-.$$

Tokiu būdu ilgiau pastovėjęs natrio ar kalio cianido tirpalas atvirame ore virsta pagaliau karbonatu, o HCN išeina garais. Dėl tos pačios priežasties ir sausi cianidai skleidžia HCN kvapą.

Ne tik pati rūgštis, bet ir jos paprastos (ne kompleksinės) druskos yra nepaprastai stiprūs nuodai.

Ciano ionai — CN^- turi didelį palinkimą sudaryti kompleksinius ir dažnai labai patvarius ionus.

Vandenyje tirpsta tik šarminių bei žemės šarminių metalų ir gyvsidabrio cianidai. Daugumas kitų metalų netirpių cianidų ištirpsta veikiami kalio ar natrio cianidais, nes pasidaro kompleksinių druskų.

Kaitinami šarminių metalų cianidai lydosi ir absorbuoja oro deguonį:

$$2KCN + O_2 = 2KCNO.$$

Kaitinami cianidai redukuoja sunkiųjų metalų oksidus:

$$2KCN + SnO_2 = 2KCNO + Sn.$$

Kaitinamas amonio cianidas lekia neskildamas (NH_4CN).

Daugelis metalų cianidų kaitinami, orui neprieinant, palieka palaidą metalą ar metalo karbidą:

$$2AgCN = 2Ag + (CN)_2;$$

$$Pb(CN)_2 = Pb + 2C + N_2;$$

$$4Fe(CN)_2 = Fe + Fe_3C + 7C + 4N_2.$$

Kaitinant cianidus drauge su natrio ar kalio hidroksidu, pasidaro amoniako.

Prask. sieros rūgštis atpalaiduoja iš cianidų palaidą ciano vandenilį:

$$KCN + H_2SO_4 = KHSO_4 + HCN.$$

Tą reakciją galima atlikti tik labai geroje traukoje, nes HCN dujos yra nepaprastai nuodingos.

Pastaba. Prask. sieros rūgštis nesuardo gyvsidabrio (II) cianido ir kai kurių kompleksinių cianidų.

Konc. sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suardo visus cianidus:

$$Fe(CN)_2 + 2H_2SO_4 + 2H_2O = 2CO + (NH_4)_2SO_4 + FeSO_4.$$

Sidabro nitratas išskiria iš cianidų tirpalų baltas nuosėdas:

$$AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3.$$

Gyvsidabrio cianidas — $Hg(CN)_2$ nuosėdų neduoda, nes jo tirpale beveik visai nėra cianido ionų.

Sidabro cianido nuosėdos ištirpsta amoniake, amonio karbonate, kalio ar natrio cianide ir natrio tiosulfate, pasidarant atitinkamiems kompleksiniams ionams:

$$[Ag(NH_3)_2]^+, [Ag(CN)_2]^-, [Ag_3(S_2O_3)_4]^{-----}.$$

AgCN tirpsta ir verdančioje konc. azoto rūgštyje.

Berlyno mėlio reakcija. Į neutralų ar silpnai šarminį cianido tirpalą deda 2 lašu $FeSO_4$ ir 4 lašus NaOH tirpalo. Mišinį pavirina, filtruoja ir nuosėdas perplauna vandeniu, kurį prijungia prie filtrato:

$$FeSO_4 + 2KOH = Fe(OH)_2 + K_2SO_4;$$

$$Fe(OH)_2 + 6KCN = K_4Fe(CN)_6 + 2KOH.$$

Gautą skystimą parūgština keletu lašų prask. druskos rūgšties ir prideda 3—4 lašus konc. geležies (III) sulfato ar chlorido tirpalo. Jei yra cianido, atsiranda mėlyna spalva:

$$3K_4Fe(CN)_6 + 4FeCl_3 = 12KCl + Fe_4[Fe(CN)_6]_3.$$

Čia galima vartoti ir dvivalentės geležies druskas, nes jose visuomet esti ir trivalentės Fe pėdsakų, kurių pilnai pakanka reakcijai vykti.

Pastaba. Reakcija yra labai jautri, tik amonio druskos žymiai mažina jos jautrumą.

Geležies rodanido reakcija. I variantas. Į mažą tiriamojo tirpalo kiekį įdeda 1—2 lašu amonio polisulfido, sausai išgarina, liekanas suvilgo prask. druskos rūgštimi ir atsargiai pašildo, kad susiardytų amonio polisulfidas. Jei dabar prideda lašą geležies (III) chlorido, tai atsiranda raudona $Fe(CNS)_3$ spalva.

Iš pradžių pasidaro rodanidas, kuris reaguoja su trivalente geležimi:

$$NH_4CN + (NH_4)_2S_X = NH_4CNS + (NH_4)_2S_{X-1};$$

$$3NH_4CNS + FeCl_3 = Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl.$$

Pastaba. Jei dėl skystimo drumstumo negalima pastebėti laukiamos spalvos, reikia mišinys perfiltruoti, vengiant jį praskiesti.

Dar geriau būtų iš pradžių ekstrahuoti eteriu pasidariusį amonio rodanidą ir, išgarinus eterį, pridėti į liekanas $FeCl_3$.

II variantas. 5 ml neutralaus ar šarminio tiriamojo tirpalo suleidžiama su 1 ml 1% natrio tetrationato — $Na_2S_4O_6$ ir 5 lašais amoniako. Mišinys šildomas 5 min. iki 60°, paskui ataušinamas ir suleidžiamas su 2 ml 4-N azoto rūgšties ir 3 lašais $FeCl_3$ tirpalo. Esant bent keliem mg cianido tirpalo litre, galima pastebėti būdingą raudoną spalvą.

Vykstančios čia reakcijos galima išreikšti šiomis lygtimis:

$$Na_2S_4O_6 + 2NH_4OH + NaCN = NaCNS + Na_2S_2O_3 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O;$$

$$NaCNS + HNO_3 = NaNO_3 + HCNS;$$

$$3HCNS + FeCl_3 = Fe(CNS)_3 + 3HCl.$$

Pastabos. Geležies (III) chloridas su natrio tetrationatu gali duoti raudonai violetinę spalvą, bet ši spalva greitai pranyksta.

Natrio tetrationatas paruošiamas suleidžiant alkoholinį jodo tirpalą su ekvivalenčiu natrio tiosulfato kiekiu. Nufiltruotos nuosėdos plaunamos ant filtro, kad jose neliktų nei tiosulfatų, nei jodo (palygink 75 psk.).

Reakcija su vario sulfidu. Į labai praskiestą vario sulfato tirpalą deda vieną lašą sieros vandenilio vandens, kad pasidarytų truputis nuosėdų ir paskui suleidžia su amoniakiniu tiriamuoju tirpalu. Esant cianidams, nuosėdos išnyksta:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4;$$

$$2CuS + 10KCN = K_6Cu_2(CN)_8 + 2K_2S + (CN)_2;$$

$$2CuS + 9KCN = K_6Cu_2(CN)_8 + K_2S + KCNS.$$

Rodanidai ir kompleksiniai cianidai tai reakcijai nekliudo.

69. HIPOCHLORITAS

Palaida hipochloritinė rūgštis — HClO egzistuoja tik prask. vandeniniuose tirpaluose. Tatai yra labai silpna, savotiško, palaidą chlorą primenančio kvapo, rūgštis. Ji skyla vandens tirpaluose, veikiant šviesai:

$$2HClO = 2HCl + O_2.$$

Sieros rūgštis nevienodai veikia metalų hipochloritus. Tasai veikimas priklauso rūgšties koncentracijos.

Praskiesta H_2SO_4 išstumia palaidą rūgštį:

$$KClO + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO.$$

Koncentruota H_2SO_4 atpalaiduoja chlorą ir deguonį:

$$4KClO + 2H_2SO_4 = 2Cl_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O + O_2.$$

Sidabro nitratas iš pradžių gali nepadaryti nuosėdų, nes AgClO yra tirpi druska, bet bestovint tirpalui arba šildant, iškrinta sidabro chlorido nuosėdos:

$$AgNO_3 + KClO = KNO_3 + AgClO;$$

$$3AgClO = 2AgCl + AgClO_3.$$

Mangano chloridas išskiria rusvas nuosėdas:

$$NaClO + MnCl_2 + 2NaOH = MnO_2 . H_2O + 3NaCl.$$

Pastabos. Chloridai ir chloratai tos reakcijos neduoda. Vien nuo šarmų taip pat pasidaro tokios nuosėdos, tik jos ne iš karto būna rusvos spalvos.

Kalio jodidas išskiria palaidą jodą net ir šarmingame tirpale:

$$2KJ + KClO + H_2O = J_2 + KCl + 2KOH.$$

Metalinis gyvsidabris, suplaktas su neutraliais ar šarminiais hipochloritų tirpalais, duoda geltonų Hg (II) oksido nuosėdų:

$$Hg + NaClO = HgO + NaCl.$$

Suplakant silpnai sieros rūgštimi parūgštintus hipochloritų tirpalus su Hg atsiranda rudos spalvos nuosėdų:

$$2Hg + 2HClO = Hg_2OCl_2 + H_2O.$$

Oksichlorido nuosėdos lengvai ištirpsta druskos rūgštyje. Tame tirpale identifikavus Hg tuo pačiu įrodomas ir hipochloritas.

Indigo tirpalas, veikiamas hipochlorito, tuojau nublunka. Toji reakcija vyksta net ir šarminiame tirpale. Tačiau negalima dėti NaOH ar KOH, nes ir nuo jų indigo nublunka. Amoniakas ir soda indigo neblukina, todėl jie ir vartojami pašarminimui, atliekant šią reakciją.

70. KARBONATAS

Bevandenė anglies rūgštis — H_2CO_3 nežinoma, nes ji jau ir vandeniniuose tirpaluose lengvai skyla:

$$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O.$$

Vandens litre ištirpsta tik 0,38 g anglies dioksido, kurio tik 0,6% esti hidrato pavidalu. Anglies rūgštis yra labai silpna rūgštis, todėl jos druskos lengvai hidrolizuojasi vandenyje. Dėl tos priežasties šarminių metalų karbonatai vandenyje rodo šarminę reakciją. Tik šarminių metalų karbonatai yra tirpios medžiagos. Sunkiųjų metalų hidrokarbonatai tirpsta geriau negu normalūs karbonatai.

Hidrokarbonatai aukštesnėje temperatūroje lengvai suskyla:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Kaitinami karbonatai elgiasi nevienodai, pvz., bario, kalio ir natrio karbonatai beveik neskyla, o magnio lengvai suskyla:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2.$$

Tauriųjų metalų karbonatai kaitinami atskelia palaidą metalą:

$$2Ag_2CO_3 = 2CO_2 + 4Ag + O_2.$$

Rūgštys jau ir praskiestos lengvai suardo karbonatus:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Pastaba. Kai kurie natūralūs karbonatai, pvz. magnezitas — $MgCO_3$, duodasi suardomi tik karštų rūgščių.

Anglies dioksido identifikavimas. Kadangi karbonatai, rūgšties ar kaitros veikiami, atpalaiduoja anglies dioksidą, tai, identifikavus anglies dioksidą, tuo pačiu įrodomas ir karbonatų buvimas.

Anglies dioksidas su kalcio ar bario hidroksidu duoda baltų nuosėdų:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Reakcijai atlikti tiriamoji medžiaga mėgintuvėlyje apipilama prask. sieros arba druskos rūgštimi, o virš mišinio laikoma stiklinė lazdelė sušlapinta skaidriu kalcio hidroksido tirpalu. Mišinį pašildžius atsipalaiduoja CO_2, kuris ir sudrumsčia ($CaCO_3$) skaidrų kalcio hidroksido tirpalą.

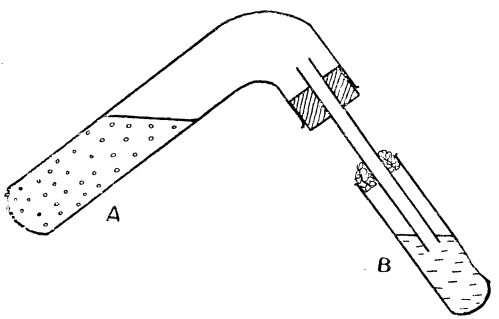
Pastabos. Lazdelė turi neliesti mėgintuvėlio sienelių, taip pat reikia žiūrėti, kad mišinys jos neaptaškytų.

Ilgai veikiant anglies dioksidui, pranyksta kalcio hidroksido tirpalo drumstumas, nes pasidaro tirpus kalcio hidrokarbonatas:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2.$$

Jei vietoje kalcio hidroksido tirpalo įdeda į mėgintuvėlį filtruojamo popieriaus gabaliuką, suvilgytą bario hidroksido ir fenolftaleino mišiniu, tai, jei yra CO_2, raudona popierėlio spalva pradingsta:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = \\ = BaCO_3 + H_2O.$$



21 pav. CO_2 identifikavimas

CO_2 identifikuoti dažnai naudojamasi ir 21 fig. pavaizduotu aparatu. Mėgintuvėlyje

A tiriamoji medžiaga apipilama prask. druskos arba sieros rūgštimi. Šildant mišinį atsipalaiduoja CO_2, kuris sugaunamas mėgintuvėlyje B kalcio hidroksido tirpalu. Jei yra CO_2, kalcio hidroksido tirpalas susidrumsčia.

Kalcio ar bario chloridas normalių karbonatų tirpaluose tuojau padaro baltų nuosėdų, tirpstančių rūgštyse:

$$CaCl_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + 2KCl.$$

Magnio chloridas normaliųjų karbonatų tirpaluose padaro oksidruskių nuosėdų, tirpstančių amonio chloride ir rūgštyse.

Sidabro nitratas išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias amoniake ir azoto rūgštyje:

$$2AgNO_3 + K_2CO_3 = Ag_2CO_3 + 2KNO_3.$$

Virinamas sidabro karbonatas iš dalies susiskaldo ir įgauna gelsvą arba gelsvai rusvą spalvą:

$$Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2.$$

71. HIDROKARBONATAS

Virinami hidrokarbonatų tirpalai išskiria anglies dioksido ir virsta normaliais karbonatais:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Hidrokarbonatų tirpalai, būdami kontakte su oru, iš dalies virsta karbonatais, ir atvirkščiai, karbonatų tirpalai iš dalies virsta hidrokarbonatais. Hidrokarbonatų ir karbonatų sistemoje pusiausvyros pasistūmėjimas viena ar kita linkme priklauso nuo praskiedimo, temperatūros ir anglies dioksido koncentracijos ore.

Kalcio, bario ar magnio chloridai praskiestuose, naujai pagamintuose hidrokarbonatų tirpaluose nepadaro nuosėdų, nes atitinkantieji hidrokarbonatai yra tirpios medžiagos. Tokiems mišiniams ilgai stovint kontakte su oru arba virinant, pasidaro kalcio ir bario karbonatų ir magnio oksidruskių nuosėdų.

72. NITRITAS

Bevandenė nitritinė rūgštis — HNO_2 nežinoma, vandeniniai jos tirpalai yra nepatvarūs:

$$2HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O \quad \text{(konc. tirp.)};$$

$$3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O \quad \text{(prask. tirp.)}.$$

Hidronitritas yra silpna rūgštis. Vandeniniuose tirpaluose ji gali veikti kaip oksidintojas ir kaip reduktorius:

$$2HNO_2 = H_2O + 2NO + O;$$

$$HNO_2 + O = HNO_3.$$

Kaitinami kalio ir natrio nitritai neskyla, kitų metalų nitritai atskelia azoto oksidus, o amonio nitritas skyla atpalaiduodamas azotą:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Paprastieji nitritai neblogai tirpsta vandenyje, tik sidabro nitritas yra mažai tirpus. Kai kurie kompleksiniai nitritai, pvz. $K_3Co(NO_2)_6$ yra netirpūs junginiai.

Rūgštys ardo nitritus:

$$KNO_2 + CH_3COOH = HNO_2 + KCH_3COO;$$

$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O.$$

Bespalvis azoto monoksidas prijungia oro deguonį ir sudaro rusvos spalvos dioksidą:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Sidabro nitratas šaltuose konc. nitritų tirpaluose padaro nuosėdų:

$$KNO_2 + AgNO_3 = AgNO_2 + KNO_3.$$

Kalio permanganatas oksiduoja nitritus parūgštintame tirpale iki nitratų:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5NaNO_2 = 2MnSO_4 + \\ + K_2SO_4 + 5NaNO_3 + 3H_2O.$$

Metalinis cinkas, aliuminis ar Devardos lydinys redukuoja šarmingame tarpe nitritus iki amoniako:

$$KNO_2 + 6H = NH_3 + KOH + H_2O.$$

Reakcija su jodidais. Nitritų tirpalą suleidžia su kalio jodido tirpalu, prideda krakmolo kleisterio ir parūgština acto rūgštimi. Atsipalaidavęs jodas nudažo krakmolo kleisterį mėlyna spalva:

$$2HNO_2 + 2HJ = J_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Reakcijoje pasidaręs azoto monoksidas, oro deguonies veikiamas, vėl virsta nitritine rūgštimi:

$$2NO + O_2 = 2NO_2;$$

$$NO_2 + NO + H_2O = 2HNO_2.$$

Regeneruota nitritinė rūgštis vėl reaguoja su jodidais. Tuo būdu maži nitritinės rūgšties kiekiai gali atpalaiduoti daug jodo.

Pastabos. Reakcija su jodidais yra labai jautri, tik reikia turėti galvoje, jog ir kiti oksidatoriai taip pat atpalaiduoja jodą iš jodidų.

Kai tiriamajame tirpale yra geležies (III) druskų, tai pirma deda natrio hidrofosfato — Na_2HPO_4 perteklių, o tik paskui kalio jodido ir krakmolo ir visą tai parūgština šalta prask. sieros rūgštimi. Čia pasidarę kompleksiniai geležies (III) junginiai (fosfatai) nebeatpalaiduoja jodo iš jodidų.

Reakcija su geležies (II) sulfatu. Į koncentruotą, acto rūgštimi parūgštintą $FeSO_4$ tirpalą pila mėgintuvėlio sienelėmis nitrito tirpalą (turi nesusimaišyti!). Abiejų skystimų susidūrimo vietoje atsiranda rudos spalvos žiedas su ametisto spalvos atspalviu — $Fe \cdot NO \cdot SO_4$ (žr. nitratą 99 psk.).

Pastabos. Toji reakcija įgalina aptikti 18 mg nitrito litre tirpalo.

Tą reakciją galima šitaip atlikti: į 1 ml tiriamo tirpalo dedama 5 lašai 40% fosforo rūgšties ir 1 lašas sotaus $FeSO_4$ tirpalo. Kai yra nitritų, mišinys nusidažo ruda spalva. Šiuo būdu atliekama reakcija yra dvigubai jautresnė.

Nitratai taip pat duoda geležies sulfato reakciją, bet tik tuomet, kai bus pavartota konc. sieros rūgštis.

Griso reakcija. Porą lašų Griso reagento deda į 5 ml tiriamojo tirpalo. Jei yra nitritų, atsiranda raudona spalva.

Reakcija yra nepaprastai jautri, ja galima rasti net 0,01 mg nitrito tirpalo litre. Nitratai tos reakcijos neduoda.

Griso reagento paruošimas. 0,5 g sulfanilinės rūgšties ištirpinama 150 ml 30% acto rūgštyje (A tirpalas).

0,1 g alfa-naftilamino tirpinama 20 ml verdančio vandens, bespalvis skystimas nupilamas nuo mėlynų liekanų ir suleidžiamas su 150 ml prask. acto rūgšties (B tirpalas).

A ir B tirpalai sumaišomi ir gautas skystimas laikomas rudo stiklo bonkoje, kad būtų apsaugotas nuo šviesos veikimo.

Reakcija su neutralia rauda. Truputis tiriamojo tirpalo praskiedžiama iki 10 ml, pridedama 2 ml 0,002% neutralios raudos vandeninio tirpalo ir 4 ml 25% fosforo rūgšties. Dar esant 0,2 mg N_2O_3 tirpalo litre, atsiranda ryški mėlyna spalva.

Pastaba. Nitratai, geležies ir mangano druskos tai reakcijai nekliudo.

Nitritinės rūgšties pašalinimas (metilnitrito reakcija). 3 ml metilo alkoholio suleidžia su tokiu pat tūriu 2-N sieros rūgšties. Gautas mišinys supilamas mažomis porcijomis į konc. nitrito tirpalą ir visa gerai sumaišoma. Dabar pučia per skystimą orą ir anglies dioksidą arba tiesiog jį atsargiai šildo:

$$HONO + CH_3OH = CH_3ONO + H_2O.$$

Pasidaręs lakus metilnitritas išlekia, o kitos rūgštys lieka.

73. SULFIDAS

Sieros vandenilis yra nemalonaus kvapo dujos, neblogai tirpstančios vandenyje. Atmosferos spaudime 0° temperatūroje litre vandens ištirpsta 4,62 litro, o 25° temperatūroje — 2,26 litro sieros vandenilio. Vandeniniai H_2S tirpalai yra nepatvarūs ir jau oro deguonies veikiami išskiria sieros nuosėdų:

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

Sieros vandenilis yra labai silpna rūgštis, todėl jos druskos esti stipriai hidrolizuotos.

Vandenyje tirpsta tik amonio ir šarminių metalų sulfidai. Kai kurių metalų sulfidai netirpsta net konc. druskos rūgštyje. Netirpūs druskos rūgštyje sulfidai veikiami konc. druskos rūgštimi drauge su metaliniu alavu ar cinku atpalaiduoja sieros vandenilį.

Daugumos metalų sulfidai, kaitinami atvirame ore, oksiduojasi virsdami metalų oksidais, sieros dioksidu ir iš dalies sulfatais.

Prask. sieros rūgštis lygiai kaip ir kitos rūgštys atpalaiduoja iš sulfidų sieros vandenilį:

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4.$$

Karšta konc. sieros rūgštis suardo metalų sulfidus atpalaiduodama sieros dioksido dujų ir sieros nuosėdų:

$$2H_2SO_4 + Na_2S = SO_2 + S + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Oksidintojai ($FeCl_3$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, Cl_2, Br_2, J_2, H_2O_2) rūgščiame tarpe oksiduoja sieros vandenilį iki palaidos sieros. Kartais oksidacija eina dar toliau ir pasidaro sieros rūgštis.

Oksidintojai šarminiame tarpe sulfidus paverčia sulfatais. Ypač gerai vyksta toji reakcija, lydant sulfidus su soda ir natrio peroksidu.

Sidabro nitratas išskiria juodą sidabro sulfidą:

$$H_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S + 2HNO_3.$$

Pastaba. Netirpūs sidabro junginiai su sieros vandeniliu taip pat pavirsta juodu sidabro sulfidu.

Metalinio vario ir sidabro paviršiai pajuosta nuo sieros vandenilio ir tirpių sulfidų:

$$2H_2S + O_2 + 4Ag = 2H_2O + 2Ag_2S;$$

$$2Na_2S + 4Ag + 2H_2O + O_2 = 2Ag_2S + 4NaOH.$$

Reakcija su švino acetato popierėliu. Švino acetatu įmirkytas šlapias popierėlis pajuosta nuo sieros vandenilio dujų. Reakcija yra labai jautri, reikia tik, kad popierėlis būtų mažas ir kad įmirkymui vartoto švino acetato koncentracija būtų ne mažesnė kaip 10%.

Pastaba. Ši reakcija yra dažniausiai vartojama sieros vandeniliui aptikti. Reikia tačiau pastebėti, kad sieros vandenilis galima pažinti ir iš kvapo, jei jo koncentracija ore yra ne mažesnė kaip 1 : 50000.

Reakcija su natrio azidu ir jodu. Sausi sulfidai, lygiai kaip ir sulfidų tirpalai, indukuoja reakciją:

$$2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2.$$

Reakcijoje pasidaro labai daug azoto, kurio atsipalaiduojančius burbuliukus lengva pastebėti.

Tiriant netirpius sulfidus, jie apipilami 0,2-N natrio azido ir KJ_3 tirpalų mišiniu ir truputį supurtoma. Esant sulfidų, ima atsipalaiduoti azotas.

Tiriant tirpalą, jisai sumaišomas su natrio azido ir KJ_3 mišiniu.

KJ_3 tirpalas paruošiamas, tirpinant jodą kalio jodido tirpale.

Pastabos. Vario sulfidas — CuS tos reakcijos neduoda. Tiosulfatai ir rodanidai kliudo, nes jie duoda tokią pat reakciją.

Natrio nitroprusido — $Na_2FeNO(CN)_5$ reakcija. Tiriamąją medžiagą deda į mėgintuvėlį, apipila prask. druskos rūgštimi ir pašildo, o prie mėgintuvėlio atdaro galo prikiša popierėlį, sušlapintą natrio nitroprusido ir amoniako tirpalu. Atsipalaiduojantis sieros vandenilis nudažo popierėlį raudonai violetine spalva.

Pastabos. Popierėlio spalva, kuriam laikui praslinkus, nublunka. Rūgščių poveikiu sakytoji spalva nublunka tuojau.

Metileno mėlio reakcija. Prask. sulfidų tirpalas suleidžiamas su $^1/_{50}$ tūrio dalimi konc. druskos rūgšties, įdedama keletą trupinėlių para-amido-dimetilio anilino sulfato ir, jam ištirpus, pridedama 2 lašu prask. geležies (III) chlorido tirpalo. Jei yra sulfidų, skystimas, kuriam laikui praslinkus, pamėlynuoja.

Pastaba. Ši reakcija yra sulfidams būdinga ir nepaprastai jautri.

Sulfidų atskyrimas. Tiriamąjį neutralų tirpalą suleidžia su cinko chlorido tirpalu. Šaltą mišinį gerai suplaka ir filtruoja. Į filtratą nebepatenka sulfidai, nes pasidaro netirpus ZnS.

II variantas. Suplaka cinko karbonato suspensiją su neutraliu tiriamuoju tirpalu ir filtruoja. Į filtratą nepatenka sulfidas.

74. SULFITAS

Bevandenės sulfitinės rūgšties — H_2SO_3 negauta, nes koncentruojant jos tirpalus, atsipalaiduoja sieros dioksidas:

$$H_2SO_3 = SO_2 + H_2O.$$

Sieros dioksidas yra aštraus kvapo, vandenyje tirpios dujos. 0° temperatūroje ištirpsta 79, o 25° temperatūroje — 32 tūriai.

Sulfitinė rūgštis yra silpna, todėl jos druskos vandeniniame tirpale lengvai hidrolizuojasi. Sulfito vandeniniai tirpalai duodasi oro deguonies oksiduojami, todėl su jais reikia stengtis dirbti greitai, ypač filtruojant.

Iš normalių sulfitų tirpsta vandenyje tik šarminių metalų druskos. Sulfitų tirpumas padidėja, veikiant sieros dioksidui, nes pasidaro hidro druskos. Virinant hidrosulfitų tirpalus, vėl išsiskiria normalūs sulfitai:

$$Sr(HSO_3)_2 = SrSO_3 + SO_2 + H_2O.$$

Kaitinami šarminių metalų sulfitai iš pradžių susilydo ir pagaliau suskyla, o visų kitų metalų sulfitai nesilydydami suskyla:

$$4Na_2SO_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S;$$

$$CaSO_3 = CaO + SO_2;$$

$$2Ag_2SO_3 = 4Ag + 2SO_2 + O_2.$$

Rūgštys suardo sulfitus:

$$BaSO_3 + 2HCl = H_2O + SO_2 + BaCl_2$$

Gyvsidabrio (I) nitratas su sulfitais išskiria juodą gyvsidabrį.

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2O + Na_2SO_3 = 2HNO_3 + 2Hg + Na_2SO_4.$$

Pastaba. Sieros dioksidas taip pat išskiria iš gyvsidabrio (I) nitrato juodą gyvsidabrį. Reakcijai atlikti įneša į SO_2 atmosferą gyvsidabrio nitrate mirkytą popierėlį. Reikia tačiau neužmiršti, kad juoda dėmė atsiranda ant tokio popierėlio ir nuo sieros vandenilio.

Sidabro nitratas išskiria iš neutralių tirpalų baltas kristalines nuosėdas:

$$2AgNO_3 + 2Na_2SO_3 = Ag_2SO_3 + 2NaNO_3.$$

Pastabos. Sidabro sulfitas tirpsta natrio sulfito pertekliuje, nes pasidaro kompleksinis $Na[AgSO_3]$ junginys.

Sidabro sulfito nuosėdos virimo temperatūroje susiskaido, išskirdamos metalinį sidabrą:

$$2Ag_2SO_3 = 2Ag + Ag_2SO_4 + SO_2.$$

Oksidintojai oksiduoja sulfitus iki sulfatų. Alkoholinis jodo tirpalas netenka spalvos:

$$Na_2SO_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ.$$

Chromatai ir permanganatai rūgščiame tarpe netenka spalvos:

$$5Na_2SO_3 + 2NaMnO_4 + 3H_2SO_4 = 6Na_2SO_4 + \\ + 2MnSO_4 + 3H_2O.$$

Jodatai rūgščiame tarpe išskiria palaidą jodą, kuris nudažo krakmolo kleisterį mėlyna spalva:

$$5H_2SO_3 + 2HJO_3 = 5H_2SO_4 + J_2 + H_2O.$$

Reduktoriai gali redukuoti sulfitą iki sulfido arba iki palaidos sieros:

$$H_2SO_3 + 3Zn + 3H_2SO_4 = H_2S + 3ZnSO_4 + 3H_2O;$$

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S + 3H_2O.$$

Reakcija su Betendorfo reagentu. Į mėgintuvėlį paima 2—3 ml Betendorfo reagento ir atsargiai ant viršaus užpila sulfito tirpalo. Dviejų skystimų susidūrimo zonoje atsiranda geltonai rusvas žiedas. Tą žiedą sudaro SnS ir SnS_2, kurie pasidaro kaip sekančių reakcijų padarinys:

$$H_2SO_3 + 3SnCl_2 + 6HCl = H_2S + 3SnCl_4 + 3H_2O;$$

$$2H_2S + SnCl_4 = SnS_2 + 4HCl;$$

$$H_2S + SnCl_2 = SnS + 2HCl.$$

Reakcija su formaldehidu. Tiksliai neutralizuoja tiriamąjį tirpalą, pavartodami indikatorių fenolftaleiną ir suleidžia su 1% neutralaus formaldehido tirpalo. Kai yra sulfitų, fenolftaleinas paraudonuoja, nes atsiranda hidroksilo ionų:

$$HCHO + Na_2SO_3 + H_2O = HCHOH(SO_3Na) + Na^+ + OH^-.$$

Toji reakcija yra labai jautri; ja pasinaudojant, galima aptikti 0,5 ml 0,1-N tiosulfato tirpale 0,1 mg sulfito.

Nitroprusido reakcija. I variantas. Į neutralų sulfitų tirpalą pila konc. cinko sulfato tirpalo perteklių ir keletą lašų natrio nitroprusido — $Na_2FeNO(CN)_5$ tirpalo. Kai yra sulfitų, atsiranda raudona spalva. Tiosulfatai tokios reakcijos nerodo. Reakcija pavyksta, esant tirpale per 0,6 mg sulfito ionų.

II variantas. Į mėgintuvėlį su tiriamąja medžiaga įpila prask. druskos rūgšties ir tuojau įdeda stiklinę lazdelę, apteptą cinko nitroprusido košelės sluoksniu ir palaikytą vieną akimirksnį amoniako garuose. Jei yra SO_2, cinko nitroprusido sluoksnis paraudonuoja. Reakcija yra žymiai jautresnė, kaip pagal I variantą, bet tiosulfatai duoda tokią pat reakciją.

Pastaba. Cinko nitroprusidas taip paruošiamas: 0,5 g natrio nitroprusido tirpina 5 ml vandens; 0,5 g cinko sulfato tirpina taip pat 5 ml vandens; abudu tirpalų sumaišo, o pasidariusias nuosėdas kelis kartus plauna dekantuodami. Kiekvieną sykį plovimui ima po 10 ml vandens. Paskutinę vandens porciją atskiria nuo nuosėdų sifonu arba pipete ir gautą košelę vartoja kaip reagentą.

Reakcija su gyvsidabrio (II) chloridu. Neutraliuose arba silpnai rūgščiuose sulfitų tirpaluose, esant dideliam $HgCl_2$ pertekliui, pasidaro tirpi kompleksinė druska:

$$2NaHSO_2 + HgCl_2 = Hg(NaSO_3)_2 . 2HCl.$$

Pašildžius tokį tirpalą, arba jam pastovėjus ilgesnį laiką kambario temperatūroje, pasidaro gyvsidabrio (I) chlorido nuosėdų:

$$2Hg(NaSO_3)_2 . 2HCl = Hg_2Cl_2 + Na_2SO_4 + \\ + 2NaCl + 2H_2O + 3SO_2.$$

Pastaba. Šią reakciją galima vartoti, norint aptikti sulfitus šalia sulfidų ir tiosulfatų, kurie greitai nusėda netirpių junginių pavidalu, pvz. $2HgS . HgCl_2$.

75. TIOSULFATAS

Palaidos tiosulfatinės rūgšties negauta, nes, norint gauti $H_2S_2O_3$, išsiskiria palaida siera ir atsipalaiduoja sieros dioksidas.

Tiosulfatų tirpalai, stovėdami atvirame ore, išskiria po truputį palaidos sieros nuosėdų.

Šarminių metalų, kalcio, stroncio, magnio, geležies, cinko, mangano, kobalto, nikelio ir kadmio tiosulfatai tirpsta vandenyje neblogai, o bario ir kitų metalų — blogai. Vandenyje netirpūs tiosulfatai ištirpsta natrio tiosulfato pertekliuje, pasidarant kompleksinių druskų, pvz. $Na_5Ag_3(S_2O_3)_4$, $Na_2Pb(S_2O_3)_2$. Vandeniniai tokių kompleksinių druskų tirpalai nėra patvarūs: virinami jie dažnai išskiria metalų sulfidus.

Kaitinami tiosulfatai lydosi ir pagaliau susiskaido:

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S + 4S.$$

Tiosulfatai, kaitinami ant anglies su soda, virsta sulfidais ir tuo būdu rodo sulfidų reakcijas.

Rūgštys ardo tiosulfatus, išskirdamos iš pradžių baltą koloidinę sierą, o pagaliau geltonas sieros nuosėdas ir SO_2:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + S + SO_2 + H_2O.$$

Konc. sieros rūgštis atpalaiduoja dar ir sieros vandenilio pėdsakus.

Pastabos. Sumaišius praskiestus tiosulfato tirpalus su prask. rūgščių tirpalais, mišinys iš pradžių lieka skaidrus, tik

po kelių min. siera pradeda koaguliuotis ir kristi į nuosėdas. Juo aukštesnė temperatūra ir juo didesnė koncentracija, juo greičiau koaguliuojasi siera.

Toji reakcija įgalina aptikti 0,1 mg tiosulfato ionų 1 ml tirpalo, reikia tik, pridėjus rūgšties, mišinys pavirinti keletą minučių.

Sidabro nitratas išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias tiosulfato pertekliuje. Nuosėdos pamažu darosi geltonos, paskui rusvos, pagaliau juodos, o šildomos — pajuosta labai greit:

$$2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 + 2NaNO_3;$$

$$3Ag_2S_2O_3 + 5Na_2S_2O_3 = 2Na_5Ag_3(S_2O_3)_4;$$

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4.$$

Gyvsidabrio (II) chlorido maži kiekiai išskiria juodą gyvsidabrio sulfidą — HgS, o reagento perteklius išskiria gelsvai baltas nuosėdas:

$$2Na_2S_2O_3 + 3HgCl_2 + 2H_2O = 2Na_2SO_4 + \\ + 2HgS \cdot HgCl_2 + 4HCl.$$

Jodo tirpalas kalio jodide nustoja spalvos nuo tiosulfatų:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Kalio permanganatas, parūgštintas sieros rūgštimi, nustoja spalvos, nes oksiduoja tiosulfatą.

Vandenilis gaminamuoju laiku redukuoja tiosulfatą iki sulfido:

$$Na_2S_2O_3 + 4Zn + 10HCl = 4ZnCl_2 + 2NaCl + 2H_2S + 3H_2O.$$

Reakcija su natrio azidu ir jodu. 5 ml tiosulfato tirpalo suleidžiama su 0,2-N natrio azido ir $KJ \cdot J_2$ tirpalu. Atsipalaiduojantieji N_2 burbuliukai rodo esant tiosulfatą (žr. 73 psk.).

Pastaba. Toji reakcija yra labai jautri, bet sulfidai ir rodanidai rodo lygiai tokią pat reakciją.

76. FORMIATAS

Palaida skruzdžių rūgštis yra aštraus kvapo skystis, verdąs 101° ir stingstąs 8,3° temperatūroje. Ji yra vidutinio stiprumo.

Prask. sieros rūgštis išstumia skruzdžių rūgštį iš formiatų ir čia ji gali būti pažinta iš aštraus kvapo:

$$HCOONa + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCOOH.$$

Konc. sieros rūgštis suardo visus formiatus ir atpalaiduoja degų anglies monoksidą:

$$HCOOH = H_2O + CO.$$

Sidabro ar gyvsidabrio nitratas išskiria konc. tirpaluose baltas, kristalines sidabro ar gyvsidabrio formiato nuosėdas, kurios šildomos atskelia palaidą metalą:

$$2AgCOOH = CO_2 + HCOOH + 2Ag.$$

Pastaba. Kai yra amoniako, sidabras neatskyla.

77. ARSENATAS

Palaida arseno rūgštis — $H_3AsO_4 . 2H_2O$ yra bespalviai kristalai, gerai tirpstantieji vandenyje. Meta-$HAsO_3$ ir piro-$H_4As_2O_7$ rūgštys yra taip pat vandenyje tirpios, bespalvės medžiagos. Vandeniniame tirpale visos tos trys rūgštys reaguoja vienodai. Arseno rūgštis nėra silpna, nes pirmasis jos vandenilis gana lengvai atskyla kaip jonas. Šarminių metalų arsenatai vandenyje hidrolizuojasi ir rodo šarminę reakciją.

Šarminių metalų arsenatai ir kai kurios kompleksinės arseno rūgšties druskos tirpsta vandenyje, o šiaip arsenatai mažai tetirpsta vandenyje, bet ištirpsta rūgštyse.

Sidabro nitratas išskiria iš neutralių arsenato tirpalų raudonai rusvas nuosėdas:

$$3AgNO_3 + Na_2HAsO_4 = Ag_3AsO_4 + HNO_3 + 2NaNO_3.$$

Nuosėdos ištirpsta amoniake ir azoto rūgštyje.

Pastaba. Kitos penkiavalenčio arseno reakcijos aprašytos 32 psk.

78. ARSENITAS

Palaida arsenitinė rūgštis nežinoma. Vandeniniuose arsenitinės rūgšties tirpaluose esti meta arsenito — AsO_2^- ir hidro arsenito — $H_2AsO_3^-$ jonų. Arsenitinė rūgštis yra silpna ir jos druskos lengvai hidrolizuojasi.

Arsenitinė rūgštis lygiai kaip ir jos anhidridas — As_2O_3 mažai tetirpsta vandenyje, bet ištirpsta druskos rūgštyje, šarmuose ir amoniake. Arsenitai geriau, palyginti, tirpsta vandenyje negu arsenatai.

Sidabro nitratas išskiria iš neutralių tirpalų geltonas nuosėdas, tirpstančias amoniake ir azoto rūgštyje:

$$3AgNO_3 + NaAsO_2 + H_2O = Ag_3AsO_3 + NaNO_3 + 2HNO_3.$$

Jodo tirpalas kalio jodide netenka spalvos, nes oksiduoja arsenitus iki arsenatų:

$$H_3AsO_3 + J_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2H^+ + 2J^-.$$

Kad pusiausvyra pasistūmėtų dešinėn, reikia sumažinti vandenilio ionų koncentraciją, pridedant natrio hidrokarbonato:

$$NaHCO_3 = Na^+ + HCO_3^-;$$

$$HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2.$$

Pastaba. Dar lengviau vandenilio ionų koncentraciją sumažinti, dedant sodos, šarmų arba amoniako, bet tuomet jodo spalva gali pranykti ir nesant arsenito.

Oksidintojai, kaip azoto rūgštis ar kalio permanganatas rūgščiame tirpale lengvai oksiduoja arsenitus iki arsenatų. Kitos 3-valenčio arseno reakcijos aprašytos 32 psk.

79. BORATAS

Palaida boro rūgštis yra bespalvė kristalinė medžiaga. Tatai yra labai silpna rūgštis, silpnesnė net už anglies rūgštį. Koncentruotuose tirpaluose ji yra pusiausvyroje su tetraboro rūgštimi:

$$4H_3BO_3 \rightleftarrows 5H_2O + H_2B_4O_7.$$

Boratų ir poliboratų tirpaluose esti BO_2^- ir $B_4O_7^{--}$ ionų. Boratų ir poliboratų tirpalai dėl hidrolizės rodo šarminę reakciją. Pati boro rūgštis ir šarminių metalų boratai ir poliboratai šiek tiek tirpsta vandenyje. Kitų metalų boratai blogai tetirpsta vandenyje, bet gerai tirpsta rūgštyse.

Aukštesnėje temperatūroje boro rūgštis — H_3BO_3 dehidratuojasi ir virsta HBO_2, $H_2B_4O_7$ ir pagaliau B_2O_3 ir kartu su tuo iš dalies išlekia. Ji lekia ir tuomet, kai garinami jos vandeniniai tirpalai. Tuo būdu garinant pakartotinai boratų tirpalus su druskos rūgštimi, galima visai pašalinti boro rūgštį.

Poliboratai, pvz. boraksas — $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$, kaitinami atskelia kristalizacinį vandenį, susilydo ir tuomet gali tirpinti metalų oksidus (borakso perlai).

Liepsnos dažymas. Palaida boro rūgštis nudažo liepsną žalia spalva. Boratai, sulydyti ant platinos vielos, suvilgyti konc. sieros rūgštimi ir vėl įdėti į liepsną, nudažo ją žaliai.

Pastaba. Jei tiriamojoje medžiagoje yra silicio rūgšties, reikia ją smulkiai sutrinti su viena dalimi kalcio fluorido ir 4 dalimis kalio hidrosulfato ir, suvilgius vienu vandens lašu, įvesti į apatinę liepsnos dalį:

$$CaF_2 + 2KHSO_4 = K_2SO_4 + CaSO_4 + 2HF;$$

$$14HF + Na_2B_4O_7 = 2NaF + 7H_2O + 4BF_3.$$

Pasidaręs lakus, boro fluoridas gana ryškiai, nors ir laikinai, nudažo liepsną žalia spalva.

Metilo (event. etilo) borato reakcija. Tiriamąjį tirpalą pašarmina natrio hidroksidu, išgarina sausai ir likusią medžiagą smulkiai sutrina. Po to prideda 5 ml metilo (event. etilo) alkoholio, sumaišo, prideda dar 5—10 lašų konc. sieros rūgšties, atsargiai pašildo ir padega. Jei yra borato, liepsnos kraštai nusidažo žalia spalva, kuri ypač ryški tamsesnėje patalpoje. Liepsną čia nudažo metilo (event. etilo) boratas, o sieros rūgštis veikia tik kaip vandens atėmėjas:

$$B(OH)_3 + 3HOCH_3 = (CH_3O)_3B + 3H_2O.$$

Varis ir baris tai reakcijai nekliudo.

Reakcija su kurkuma. I variantas. Ant kurkumos popierėlio deda keletą lašų druskos rūgštimi parūgštinto borato tirpalo ir džiovina. Išdžiūvęs popierėlis pasidaro rausvai raudonos spalvos, o suvilgytas natrio šarmais, įgyja mėlyną spalvą.

Reakcija pasiseka, jei yra bent 0,1 mg boro rūgšties 1 ml tirpalo. Mo, Ti ir Zr rūgštys kliudo, nes jos duoda rusvą spalvą.

II variantas. Į 3 ml tiriamojo tirpalo deda 8 ml konc. HCl ir 5—8 ml alkoholio. Po kelių min. skystimą nudekantuoja nuo nusistojusių nuosėdų ir įdeda į jį 2 lašu alkoholinio kurkumos tirpalo. Oranžinė ar raudona spalva rodo, kad esama boro rūgšties.

Pastabos. Reakcija pasiseka, jei yra bent 0,7—0,8 mg boro rūgšties. Mo, Ti ir Zr rūgštys veikia čia panašiai į boro rūgštį. Chloratai, nitritai ir chromatai pakeičia kurkumos spalvą. Jodidai, oro deguonies veikiami, išskiria jodą, kuris taip pat pakeičia (užteršia) kurkumos spalvą.

Sidabro nitratas išskiria iš nelabai praskiestų tirpalų baltas nuosėdas:

$$Na_2B_4O_7 + 2AgNO_3 + 3H_2O = 2AgBO_2 + 2H_3BO_3 + 2NaNO_3.$$

Išsiskyrusios nuosėdos ištirpsta azoto rūgštyje ir amoniake, o virimo temperatūroje virsta rusvu sidabro oksidu:

$$2AgBO_2 + 3H_2O = Ag_2O + 2H_3BO_3.$$

Bario chloridas išskiria iš nelabai praskiestų tirpalų baltas amorfes nuosėdas:

$$Na_2B_4O_7 + BaCl_2 + 3H_2O = Ba(BO_2)_2 + 2H_3BO_3 + 2NaCl.$$

80. CHROMATAS

Šešiavalenčio chromo, atseit, chromo rūgšties — H_2CrO_4 ir chromatų reakcijos aprašytos 43 psk.

81. FLUORIDAS

Fluoro vandenilio rūgštis yra ore rūkstąs skystis, verdas 19,5° temperatūroje. Fluoro vandenilio rūgštis lygiai kaip ir jos garai labai gerai tirpsta vandenyje. Virinant, fluoro vandenilio tirpalai galų gale pasiekia 35% koncentracijos ir po to verda pastovios sudėties, kaip ir kitos rūgštys. Tatai yra gana stipri rūgštis, linkusi sudaryti kompleksus, pvz. SiF_6^{--}, BF_4^- ir kitus.

Metalų fluoridai tirpumo atžvilgiu yra nepanašūs į kitus halogenidus, nes sidabro fluoridas neblogai tirpsta vandenyje, o tuo tarpu trečiosios ir ketvirtosios kationų analizinės grupės metalų fluoridai, ypač kalcio fluoridas, netirpsta vandenyje.

Kaitinami metalų hidrofluoridai atpalaiduoja fluoro vandenilį:

$$NaHF_2 = NaF + HF.$$

Konc. sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suardo fluoridus:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

Fluoro vandenilis ardo visas medžiagas, turinčias silicio dioksido, nes pasigamina lakus silicio tetrafluoridas:

$$SiO_2 + 4HF = 2H_2O + SiF_4.$$

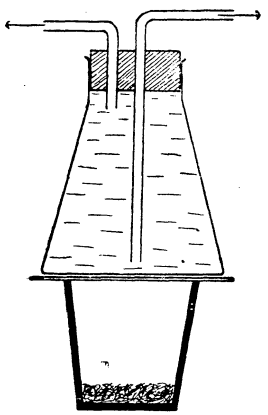
Čia pasidaro ir tokių junginių, kaip $SiO_2 \cdot aq$ ir H_2SiF_6, o ardant stiklą ir porcelianą pasidaro dar ir silicio heksafluoridų, pvz. Na_2SiF_6 ir $CaSiF_6$.

Kalcio ir bario chloridai išskiria baltas fluorido nuosėdas:

$$CaCl_2 + 2NaF = CaF_2 + 2NaCl.$$

Kalcio fluoridas netirpsta vandenyje ir acto rūgštyje, mažai tetirpsta ir prask. druskos rūgštyje. Daug geriau tirpsta druskos rūgšties ir borakso mišinyje, nes pasidaro HBF_4. Aliuminio, geležies ir cirkonio druskos taip pat palengvina kalcio fluorido tirpimą druskos rūgštyje, nes pasidaro atitinkami kompleksiniai junginiai.

Rašymo ant stiklo reakcija. Apdengia parafinu laikrodžio stiklo išgaubtą pusę, sulydydami ant jos parafino gabaliuką. Sustingusiame parafino sluoksnyje padaromi įbrėžimai arba įrašai taip, kad tose vietose būtų pašalintas parafinas, bet neįbrėžtas stiklas. Tokiu laikrodžio stiklu uždengiamas platinos arba švino tiglis su tiriamosios medžiagos ir konc. sieros rūgšties mišiniu. Tiglis pamažu šildomas, o ant parafinuoto stiklo dedama ledo gabaliukas ar truputis šalto vandens, kad parafinas nesusilydytų. Po 20—30 min. nuima laikrodžio stiklą, truputį pašildo ir nušluosto parafiną. Jei yra fluoridų, pasilieka įrašų vietoj žymės stikle.



22 pav. Stiklo išėsdinimas

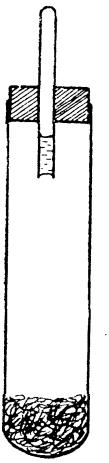
Pastabos. Galima imti plokščią stiklą ir jį aušinti uždėjus kolbą su cirkuliuojančiu šaltu vandeniu, kaip 22 pav. pavaizduota. Geresniam šilumos laidumui sušlapinamas kolbos dugnas.

Jei tiriamojoje medžiagoje yra boratų ar silikatų, tai toji reakcija gali nepasisekti, nes pasidariusieji lakūs B ar Si fluoridai mažai teėda stiklą.

Silicio tetrafluorido reakcija. I variantas. Tiriamoji medžiaga sumaišoma su sutrintu smėliu ir gerai pakaitinama, kad būtų pašalinta drėgmė ir CO_2. Po to sumaišoma su 1 ml konc. sieros rūgšties visai sausame platinos ar švino tiglyje. Tiglis uždengiamas stiklu, kurio apatinėje pusėje uždedamas lašelis vandens, ir pašildoma iki 60—90°. Kai yra fluoridų, pasidaro lakus SiF_4, kuris patenka į vandens lašelį, hidrolizuojasi ir sudaro baltas $SiO_2.aq$ nuosėdas.

Pastaba. Esant labai mažai fluoridо, pasidariusios lašelyje nuosėdos tampa pastebimos ant stiklo tik lašelį išgarinus.

II variantas. Sumaišytą su smėliu ir iškaitintą tiriamąją medžiagą deda į mažą, sausą mėgintuvėlį ir apipila 1—2 ml konc. sieros rūgšties. Mėgintuvėlį užkemša guminiu kamščiu su viršuje užlydytu stikliniu vamzdeliu (23 pav.). Į vamzdelį įlašinami keli vandens lašai. Taip paruoštas mėgintuvėlis laikomas pusvalandį karštame vandenyje. Jei yra fluoridо, atsiranda vamzdelio vandenyje baltų, amorfinių nuosėdų.



23 pav. Silicio fluorido reakcija

Reakcija su alizarinu ir cirkonio druskomis. Tiriamasis tirpalas suleidžiamas su raudonai violetiniu cirkonio druskos ir alizarino tirpalu. Jei yra bent 0,001 mg fluoridо 1 ml tirpalo, raudonai violetinė spalva pasikeičia į geltoną.

Pastabos. Cinkonio druskų ir alizarino tirpalas taip paruošiamas. 0,1 g $Zr(NO_3)_4$ ištirpinama 100 ml vandens ir pridedama 20 ml konc. druskos rūgšties (tirpalas A). 0,1 g natrio alizarinsulfonato ištirpinama 100 ml vandens (tirpalas B). Tirpalas A suleidžiamas su tirpalu B. Toksai mišinys yra gana patvarus.

Jei tiriamajame tirpale yra oksalatų, fosfatų ar sulfatų, tai visų pirma pridedama kalcio ir bario chloridų mišinio, nufiltruojamos pasidariusios nuosėdos ir visą valandą kaitinamos porceliano tiglyje. Iškaitintos nuosėdos (oksalatams suardyti) sutrinamos, dedamos ant stiklo ir apipilamos cirkonio druskos ir alizarino tirpalo lašu. Jei yra fluoridų, reagento spalva išblunka. Toji spalva išblunka ir nuo fosfatų, bet ne tuojau, o tik po kelių minučių.

Spalvos išblukimas reikia aiškinti tuo, kad fluoridai rūgščiame tarpe suardo cirkonio ir alizarino sudarytus spalvotus junginius.

82. FOSFATAS

Palaida fosforo rūgštis yra balta kristalinė medžiaga, ji lydosi 37° temperatūroje, o pašildyta iki 213° virsta pirorūgštimi:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Per 300° pasidaro amorfė metarūgštis — HPO_3.

Pati fosforo rūgštis gerai tirpsta vandenyje, iš fosfatų gerai tirpsta tik šarm. metalų, amonio druskos ir kai kurie kompleksiniai junginiai. Rūgštys tirpina visus fosfatus.

Kaitinami fosfatai, panašiai pačiai rūgščiai, virsta pirofosfatais ir metafosfatais.

Fosforo rūgštis yra nelaki ir patvari. Kitos rūgštys jos nesuardo ir iš tirpalų neišskiria.

Sidabro nitratas išskiria geltonas nuosėdas:

$$3AgNO_3 + Na_2HPO_4 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

Kalcio ir bario chloridas neutraliuose tirpaluose išskiria baltas kuokštų pavidalo nuosėdas:

$$Na_2HPO_4 + CaCl_2 = CaHPO_4 + 2NaCl.$$

Esant amoniako, nuosėdų pasidaro dar greičiau:

$$2Na_2HPO_4 + 2NH_3 + 3CaCl_2 = 2NH_4Cl + 4NaCl + Ca_3(PO_4)_2.$$

Magnio druskos reaguoja taip pat, kaip su arseno rūgštimi (žr. 32 psk.). Pasidariusių nuosėdų kristalų forma yra labai būdinga (žr. 48 psk.).

Reakcija su amonio molibdatu jau aprašyta 58 psk. Pažymėtina, kad vien iš mišinio geltonos spalvos dar negalima spręsti, kad fosforo rūgšties esama, nes boro ir silicio rūgštys čia duoda tokią pat reakciją.

Jei tiriamame tirpale būtų oksalatų ar tartaratų, tai amonio molibdato reiktų pavartoti didesnis perteklius. Esant arseno rūgšties, reikia dėti vynuogių rūgšties, kuriai esant, arseno rūgštis neduoda nuosėdų su amonio molibdatu. Kai į amonio molibdato $[(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3]$ tirpalą yra pridėta 5 kartus daugiau vynuogių rūgšties (skaičiuojant gramekvivalentais), tai tąja reakcija galima aptikti 0,2 mg fosforo rūgšties šalia 20 mg arseno rūgšties.

Reakcija su amonio molibdatu ir benzidinu. Kompleksiniame junginyje — $(NH_4)_3PO_4 . 12MoO_3$ esąs molibdeno trioksidas oksiduoja benziziną iki mėlynos spalvos oksidacijos produktų. Be to, pasidaro taip pat mėlynos spalvos molibdeno trioksido redukcijos produktų.

Reakcijos atlikimas, nesant H_3AsO_4. Tiriamą tirpalą veikia iš pradžių amonio molibdatu, kaip 58 psk. aprašyta. Jei tik pasidaro nuosėdų, filtruoja. Skystimui nuvarvėjus nuosėdas perplauna trupučiu vandens ir ant filtro suvilgina benzidino tirpalu acto rūgštyje, o paskui laiko amoniako garuose. Esant fosforo rūgšties, atsiranda mėlyna spalva.

Pastaba. Arseno rūgštis duoda lygiai tokią pat reakciją.

Reakcijos atlikimas esant H_3AsO_4. 2 ml tiriamojo skystimo suleidžia su trim lašais, azoto rūgštimi parūgštinto amonio molibdato ir 3 lašais benzidino tirpalo acto rūgštyje ir deda 1% amoniako tirpalo, kol pasidariusios nuosėdos nebeištirpsta. Jei yra bent 0,0006 mg P_2O_5, atsiranda mėlyna spalva.

Pastabos. Arseno rūgštis čia neduoda mėlynos spalvos. Geležis, manganas ir chromo rūgštis kliudo reakcijai, nes gali duoti mėlyną spalvą.

Reakcijos atlikimas, esant H_3AsO_4, geležies, mangano ir kitų metalų. Iš pradžių nusodina fosfatą ir arsenatą veikdami geležies trichloridu, amonio acetatu ir acto rūgštimi, kaip 58 psk. aprašyta. Nuosėdas perplauna vandeniu, paskui virina su soda, o likusią netirpią dalį nufiltruoja. Filtrate esti natrio fosfatas ir arsenatas jau be kitų kenksmingų metalų. Parūgština filtratą azoto rūgštimi ir atlieka fosforo rūgšties identifikavimo reakciją, kaip esant arseno rūgščiai.

Pastaba. Dažnai pakanka tiriamąjį tirpalą tiesiog virinti su soda, tačiau ne visada čia metalai sklandžiai išeina į nuosėdas.

Pirofosforo rūgštis ir pirofosfatai. Bario chloridas, švino acetatas pirofosfatų tirpaluose padaro baltų nuosėdų, kurios mažai tetirpsta acto rūgštyje, bet gerai tirpsta druskos ir azoto rūgštyje.

Sidabro nitratas padaro baltas nuosėdas ($Ag_4P_2O_7$), tirpstančias azoto rūgštyje ir amoniake.

Amonio molibdatas kambario temperatūroje nepadaro nuosėdų.

Cinko sulfatas, esant konc. acto rūgšties, virimo temperatūroje padaro baltas nuosėdas ($Zn_2P_2O_7$).

Verdančiame parūgštintame tirpale pirofosfatai ilgainiui virsta fosfatais.

Metafosforo rūgštis, metafosfatai. Bario chloridas metafosfatų tirpaluose padaro baltas $Ba(PO_3)_2$ nuosėdas, kurios mažai tetirpsta acto rūgštyje, bet gerai tirpsta druskos ir azoto rūgštyse.

Sidabro nitratas padaro baltas nuosėdas, tirpstančias azoto rūgštyje ir amoniake.

Amonio molibdatas ir cinko sulfatas metafosfatų tirpaluose nuosėdų nepadaro.

Metafosforo rūgštis arba metafosfatų tirpalai, parūgštinti acto rūgštimi koaguliuoja kiaušinio baltymą, tuo ji skiriasi nuo orto ir piro rūgščių.

Verdančiame parūgštintame tirpale metafosfatai ilgainiui virsta orto fosfatais.

83. OKSALATAS

Oksalo rūgštis — $H_2C_2O_4 . 2H_2O$ yra kristalinė medžiaga, 140° temperatūroje ji atskelia kristalizacinį vandenį ir sublimuojasi. Tatai yra gana stipri rūgštis.

Tik šarminių metalų bei amonio ir kai kurie kompleksiniai oksalatai gerai tirpsta vandenyje. Prask. azoto rūgštis tirpina beveik visus oksalatus. Kaitinama oksalo rūgštis iš pradžių sublimuojasi, o paskui susiskaido:

$$H_2C_2O_4 = HCOOH + CO_2;$$

$$H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O.$$

Kaitinami oksalatai virsta karbonatais, oksidais, o kai kurie — net palaidais metalais:

$$BaC_2O_4 = BaCO_3 + CO;$$

$$PbC_2O_4 = PbO + CO_2 + CO.$$

Konc. sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suskaido oksalatus, kurie ima putoti:

$$(NH_4)_2C_2O_4 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + H_2O + CO_2 + CO.$$

Kalcio ir bario chloridai išskiria baltas nuosėdas (žr. 45 ir 47 psk.).

Sidabro nitratas išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias azoto rūgštyje ir amoniake:

$$2AgNO_3 + Na_2C_2O_4 = 2NaNO_3 + Ag_2C_2O_4.$$

Reakcija su kalio permanganatu. Oksalato tirpalą parūgština prask. sieros rūgštimi, pašildo iki 60—70° ir lašina prask. kalio permanganato tirpalą, kurio spalva nublunka:

$$2HMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 8H_2O + 10CO_2.$$

Pastabos. Arsenitai, tiosulfatai, sulfitai, sulfidai, jodidai, bromidai, rodanidai, geležies heksacianidai, nitritai, tartaratai ir iš dalies cianidai, kitaip tariant, visi reduktoriai nublukina permanganato spalvą, taigi visi jie turi būti pašalinti. Be to, mažus permanganato kiekius gali iš lėto nublukinti dulkės ir filtruojamojo popieriaus likučiai.

Kai yra daug oksalato, tai toje reakcijoje pasigamina daug CO_2, kurio identifikavimas taip pat būtų įrodymu, kad oksalato esama.

Reakcija su rezorcinu. 0,2 g gryno rezorcino apipilama 5 ml tiriamojo tirpalo, parūgštinto sieros rūgštimi. Į mišinį atsargiai pilama mėgintuvėlio

sienele arba pipete 10 ml konc. sieros rūgšties taip, kad skystimai nesusimaišytų. Jei yra oksalato, skystymų susidūrimo zonoje atsiranda mėlynas žiedas.

Pastabos. Reakcija pasiseka, jei yra bent 0,01 g oksalato. Karbonatai, sulfidai, bromidai ir jodidai kliudo reakcijai. Oksidintojai taip pat kliudo, bet juos galima suardyti leidžiant SO_2 į karštą tiriamąjį tirpalą.

Jei konc. sieros rūgšties sluoksnis būtų pašildytas taip, kad skystimų susidūrimo zona liktų šalta, tai esant su oksalatais bent 0,001 g vynuogių rūgšties, atsiranda apačioje mėlyno žiedo dar ir raudonas žiedas.

84. SILICIO HEKSAFLUORIDAS

Bevandenė silicio heksafluorido rūgštis — H_2SiF_6 negauta, nes koncentruojami jos tirpalai atpalaiduoja HF ir SiF_4.

Tatai yra gana stipri rūgštis. Jos kalio ir bario druskos mažai tetirpsta vandenyje, o kitų metalų druskos tirpsta, palyginti, neblogai. K ir Ba druskos alkoholyje tirpsta dar mažiau kaip vandenyje. Kaitinami silicio heksafluoridai susiskaido.

Konc. sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suardo visus silicio heksafluoridus:

$$K_2SiF_6 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + SiF_4 + 2HF.$$

Šarmai ir soda suardo silicio heksafluoridus:

$$K_2SiF_6 + 4KOH = 6KF + SiO_2 . 2H_2O.$$

Pastaba. Dalis silicio rūgšties nuosėdų čia ištirpsta, pasidarant šarminių metalų silikatams. Kalbamos nuosėdos gali ir visai ištirpti, jei tik būtų pavartotas šarmų perteklius.

Amoniakas suardo heksafluoridus:

$$Na_2SiF_6 + 4NH_3 + 4H_2O = 4NH_4F + 2NaF + SiO_2 . 2H_2O.$$

Silicio rūgštis čia visa iškrinta į nuosėdas, nes ji mažai tetirpsta amoniake.

Bario chloridas išskiria kristalines nuosėdas:

$$BaCl_2 + Na_2SiF_6 = BaSiF_6 + 2NaCl.$$

Nuosėdų atsiranda iš lėto, šiltame tirpale kiek greičiau, pridėjus alkoholio nusodinimas vyksta labai gerai. $BaSiF_6$ nuosėdos netirpsta prask. druskos rūgštyje, lygiai kaip ir $BaSO_4$.

Kalio chloridas išskiria iš nelabai praskiestų tirpalų savotiškas mikrokristalines nuosėdas, kurias iš pradžių sunku pastebėti:

$$Na_2SiF_6 + 2KCl = K_2SiF_6 + 2NaCl.$$

Nuosėdos labai blogai tirpsta kalio chlorido, bet neblogai amonio chlorido tirpale.

85. SILIKATAS

Yra žinomos meta ir di silicio rūgštys — H_2SiO_3 ir $H_2Si_2O_5$. Be to, dažnai pasitaiko komplikuotos polisilicio rūgštys bendros $xSiO_2 . yH_2O$ formulės.

Paprastosios silicio rūgštys yra nepatvarios, laikui bėgant, jos atskelia dalį vandens ir kondensuojasi į didesnes molekules:

$$Si(OH)_4 \rightarrow (OH)_3Si.O.Si(OH)_3 \rightarrow (OH)_3Si.O.Si(OH)_2.O.Si(OH)_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (HO)_3Si.O.[Si(OH)_2]_n.O.Si(OH)_3.$$

Žinomas ir kitas kondensacijos būdas, būtent: iš pavienių molekulių atskyla vanduo, o vienodai dehidratuotos molekulės polimerinasi.

Ne labai kondensuotos silicio rūgštys gali sudaryti tikrus tirpalus, daugiau kondensuotos silicio rūgštys sudaro tik koloidinius tirpalus, kurių zolius lengvai koaguliuoja rūgštys.

Silicio rūgštis yra labai silpna, todėl jos tirpios druskos yra stipriai hidrolizuotos ir rodo šarminę reakciją.

Tirpumas. Silicio dioksidas — SiO_2 netirpsta nei vandenyje, nei rūgštyse. Ne labai kondensuotos silicio rūgštys (iki heksasilicio rūgšties) tirpsta vandenyje, daugiau kondensuotos silicio rūgštys sudaro hidrozolius. Koaguliuotos silicio rūgštys — hidrogeliai — mažai tetirpsta vandenyje ir rūgštyse, ypač jei jų dehidratacijos laipsnis yra didelis.

Iš silikatų tirpsta vandenyje tik šarminių metalų druskos. Kaitinami silikatai lydosi. Kaitinami silicio rūgšties hidrogeliai netenka vandens; dehidratacijos laipsnis čia priklauso nuo temperatūros.

Konc. rūgštys tuojau atpalaiduoja iš tirpių silikatų silicio rūgšties nuosėdų. Kai veikiančių rūgščių koncentracija yra nedidelė, tai atsipalaidavusios rūgštys lieka tirpale. Tokiam tirpalui stovint, silicio rūgštys kondensuojasi, pasidaro pradžioje hidrozolio, o pagaliau hidrogelio nuosėdų. To proceso greitis priklauso nuo rūgščių koncentracijos.

Norint visai išskirti silicio rūgštį, pvz. druskos rūgštimi, reikia tiriamasis tirpalas pakartotinai garinti sausai su HCl ir pagaliau liekanas pakaitinti iki 120°. Taip veikiama silicio rūgštis virsta netirpia.

Tik maža natūralių silikatų dalis duodasi rūgščių suardoma, o didžioji silikatų dalis yra atsparios rūgštims (išskiriant HF) medžiagos.

Šarmai ir šarminių metalų karbonatai ištirpina silicio rūgščių nuosėdas; reakcijos greitis priklauso nuo Si rūgščių dehidratacijos laipsnio. Silicio rūgštys, lygiai kaip ir SiO_2, sulydytos su šarmais ar su šarminių metalų karbonatais, ištirpsta.

Amoniakas šiek tiek tirpina silicio rūgšties hidrogelį, jei tik jo dehidratacijos laipsnis nėra didelis.

Amonio chloridas konc. silikatų tirpaluose tuojau padaro silicio rūgšties hidrogelio nuosėdų, prask. tirpaluose nuosėdos pasidaro tik kuriam laikui praslinkus. Nusodinimas čia pilniau įvyksta virimo temperatūroje, bet jis vis tiek nebūna pilnas.

Amonio karbonatas ir sulfidas šarminių metalų silikatų tirpaluose nepilnai tenusodina silicio rūgštį.

Metalų druskos (Ba, Ca, Pb, Ag ir t. t.) silikatų tirpaluose išskiria metalų silikatų, hidroksidų ir silicio rūgšties gelio nuosėdų. Tos nuosėdos laikinai ištirpsta kai kuriose rūgštyse, bet netrukus vėl išsiskiria silicio rūgšties gelis.

Fluoro vandenilio rūgštis suardo silicio junginius:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O.$$

Esant metalų silikatų, pasidaro kompleksinių fluoridų:

$$2NaF + SiF_4 = Na_2SiF_6.$$

Griaučių reakcija. Silikatų ar silicio dioksido rupūs miltai kaitinami fosforo druskos stiklelyje, palieka nesusilydžiusį SiO_2 netaisyklingų figūrų (griaučių) pavidalu:

$$3CaSiO_3 + 3NaPO_3 = 3SiO_2 + Na_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2.$$

Pastabos. Reakcija nėra labai būdinga, nes labai smulkūs silikatai pilnai ištirpsta.

Ne labai dehidratuotos silicio rūgštys taip pat gali pilnai ištirpti.

Kai kurie mineralai (diasporas, apatitas, chrizoberilas, špineliai ir kiti) ir neturėdami silicio palieka griaučius.

Silicio tetrafluorido reakcija. Kadangi silicio rūgštys ir silikatai, veikiami HF, atpalaiduoja SiF_4, tai silikatui identifikuoti galima naudotis 81 psk. aprašytais būdais, tik vietoj smėlio reikia imti truputis Ca ar amonio fluoridų.

Amonio molibdato ir stanito reakcija. Tiriamasis tirpalas suleidžiamas su 10% neutralaus amonio molibdato dideliu pertekliumi. Jei mišinys rodo šarminę reakciją, silpnai parūgštinama ir pridedama šalto, naujai paruošto kalio ar natrio stanito tirpalo. Jei yra silicio rūgšties, atsiranda graži, tamsiai mėlyna spalva.

Reakcija pavyksta, jei yra bent 0,001 mg silicio rūgšties 1 ml tirpalo.

Pastabos. Silicio rūgštis sudaro su molibdeno rūgštimi geltonos spalvos junginius (žr. 58 psk.), kurie su stanitu duoda nepatvarius, mėlynus žemesnio valentingumo Mo junginius.

Stanitui paruošti imama keli lašai alavo dichlorido tirpalo ir pridedama daug šarmų tirpalo.

Reakcijai kliudo fosforo ir arseno rūgštys ir dideli cianidų kiekiai. Atskiriant reakcijai kenkiančias medžiagas, reikia silicio rūgštį paversti netirpia, pakartotinai garinant su druskos rūgštimi ir pašildant iki 120°. Tuomet kitos medžiagos ištirpsta druskos rūgštyje, o nufiltruota silicio rūgštis sulydoma su šarmais ir ištirpinama vandenyje. Taip paruoštas tirpalas jau tinka reakcijai.

86. SULFATAS

Koncentruota sieros rūgštis yra aliejaus tirštumo, sunkus skystis, verdąs 338° temperatūroje. Garinami praskiesti sieros rūgšties tirpalai susikoncentruoja iki 98,5% ir verda pastovios sudėties.

Tatai yra stipri rūgštis, godžiai pritraukianti vandens garus. Tirpdama vandenyje įkaista ir gali taškytis, todėl reikia visada pilti plona srovele sieros rūgštį į vandenį, bet ne atvirkščiai.

Bario, stroncio, švino ir iš dalies kalcio sulfatai mažai tirpsta vandenyje ir rūgštyse. Bevandenis chromo sulfatas — $Cr(SO_4)_3$ yra taip pat netirpus. Sidabro sulfato tirpumas yra taip pat nedidelis.

Šarminių ir žemės šarminių metalų sulfatai yra gana patvarūs aukštoje temperatūroje, kitų metalų sulfatai aukštoje temperatūroje skaidosi atpalaiduodami SO_3 ir SO_2.

Kaitinami hidrosulfatai iš pradžių atpalaiduoja vandenį ir virsta di- arba pirosulfatais, kurie dar aukštesnėje temperatūroje atskelia SO_3:

$$2KHSO_4 = H_2O + K_2S_2O_7;$$

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3.$$

Bario chloridas sulfatų tirpaluose išskiria baltas **nuosėdas:**

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl.$$

Toji reakcija labai dažnai vartojama sulfatams identifikuoti, nes $BaSO_4$ nuosėdos niekur netirpsta (išskiriant konc. H_2SO_4).

Pastaba. Reakcija gali nepasisekti, esant tirpale daug trivalentės geležies, nes pasidaro tirpus kompleksinis geležies (III) sulfatas. Tokiu atveju reikia į tiriamąjį tirpalą dėti truputį hidroksilamino chlorido ir tiek amoniako, kad tirpalas liktų silpnai rūgštus. Skystimą pašildžius, hidroksilaminas redukuoja geležį iki dvivalentės, kuri reakcijai nekliudo.

Švino druskos išskiria baltas nuosėdas, mažai tirpias vandenyje ir prask. sieros rūgštyje, bet ištirpstančias amonio acetate, tartarate, konc. šarmuose ir konc. azoto rūgštyje.

87. TARTARATAS

Vynuogių rūgštis — $H_2C_4H_4O_6$ yra vandenyje tirpi, kristalinė medžiaga, ji lydosi 170° temperatūroje. Tatai yra dvivandenilė, vidutinio stiprumo rūgštis. Ji pasižymi palinkimu sudaryti kompleksinius junginius. Todėl, veikiant vynuogių rūgštimi pranyksta kai kurių metalų ionai, pvz., vario sulfato ir vynuogių rūgšties tirpalas, šarmų veikiamas, nebeišskiria vario hidroksido nuosėdų.

Kalio — natrio normalūs tartaratai ir natrio hidrotartaratas gerai tirpsta vandenyje, o kalio hidrotartaratas — blogai. Kitų metalų tartaratai blogai tirpsta vandenyje, bet esant vynuogių rūgšties pertekliui, dažnai susidaro tirpūs kompleksiniai tartaratai.

Kaitinama palaida vynuogių rūgštis iš pradžių lydosi, o paskui susiskaido, palikdama anglies ir skleisdama prisvilusio cukraus kvapą. Kaitinamas amonio tartaratas palieka tik anglies; metalų tartaratai virsta karbonatais (K, Na, Ba), oksidais (Ca, Mg), palaidais metalais (Ag, Ni, Co, Fe) ir palieka anglies.

Konc. sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje paverčia vynuogių rūgštį derva ir anglimi, atpalaiduodama CO ir CO_2.

Kalio druskos šaltuose, acto rūgštimi parūgštintuose, tartaratų tirpaluose padaro baltų nuosėdų:

$$KCl + H_2C_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6 + HCl.$$

Atsipalaiduojančiai rūgščiai sujungti dedama natrio acetatas. Nuosėdos ištirpsta pridėjus šarmų ar sodos iki šarminės reakcijos, nes tuomet pasidaro tirpūs normalūs tartaratai. Nuosėdų tirpumas karštame vandenyje yra žymiai didesnis negu šaltame.

Pastaba. Nuosėdos susidaro iš lėto, trinant stikline lazdele mėgintuvėlio sieneles — greičiau. Aplamai, reakcija nėra jautri.

Kalcio ir bario chloridas išskiria iš normalių tartaratų tirpalo baltas nuosėdas:

$$CaCl_2 + Na_2C_4H_4O_6 = CaC_4H_4O_6 + 2NaCl.$$

Pastabos. Nuosėdoms gauti reikalingas didelis reagento perteklius. Nuosėdos ištirpsta rūgštyse ir net acto rūgštyje ir taip pat amonio druskų pertekliuje.

Kalcio hidroksidas ir sulfatas sunkiai teduoda nuosėdų tartaratų tirpaluose.

Švino acetatas išskiria iš normalių tartaratų baltas nuosėdas:

$$Pb(CH_3COO)_2 + K_2C_4H_4O_6 = PbC_4H_4O_6 + 2KCH_3COO.$$

Nuosėdos tirpsta acto rūgšties pertekliuje, be to, jos tirpsta amonio tartarato ir amoniako mišinyje.

Sidabro nitratas iš normalių tartaratų išskiria baltas, į varškę panašias, nuosėdas, tirpstančias azoto rūgštyje, amoniake ir šarminių metalų ir amonio tartaratų pertekliuje:

$$2AgNO_3 + Na_2C_4H_4O_6 = Ag_2C_4H_4O_6 + 2NaNO_3.$$

Kalio permanganato spalva praskiestuose, sieros rūgštimi parūgštintuose, šiltuose tartaratų tirpaluose išblunka. Konc. tirpaluose permanganato spalva išblunka ir kambario temperatūroje. Tuo atžvilgiu tartaratas yra panašus į oksalatą.

Sidabro veidrodžio reakcija. Atsargiai šildant sidabro tartarato tirpalą amoniake, pasidaro metalinio sidabro, kuris ant stiklo paviršiaus gali sudaryti veidrodį.

I variantas. Neutralų tartarato tirpalą pila į chromo rūgšties mišinių išvalytą ir alkoholiu perplautą mėgintuvėlį, prideda sidabro nitrato ir pasidariusias nuosėdas ištirpina mažiausiame amoniako kiekyje. Prask. amoniakas pilamas lašais, vis suplakant tirpalą. Dabar mėgintuvėlį įstato į 70° temperatūros vandenį. Praslinkus kuriam laikui, redukuotas sidabras išsiskiria ant mėgintuvėlio sienelių veidrodžio pavidalu.

II variantas. Tartarato tirpalo lašas dedamas ant gerai išvalyto laikrodžio stiklo, pridedamas lašas konc. amoniako ir lašas 0,1—0,01-N sidabro nitrato. Visą tai išgarinama sausai ant vandens vonios. Ilgiau šildant liekanas, jei yra tartarato, atsiranda redukuoto sidabro, kuris iš kitos laikrodžio stiklo pusės esti panašus į veidrodį.

Pastaba. Reakcija yra jautri, tačiau čia kliudo kai kurios rūgštys. Joms pašalinti nusodina vynuogių rūgštį tokiu būdu, kad iš pradžių veikia konc. tiriamąjį tirpalą kietu kalio karbonatu, pridėdami jo iki šarminės reakcijos, o paskui pila konc. acto rūgšties iki rūgščios reakcijos. Reikia, mat, kad iš pradžių pasidaręs normalus kalio tartaratas virstų mažai tirpia hidro druska. Jei tokiomis sąlygomis nuosėdų nepasidaro net ir trinant sieneles stiklo lazdele, pridedama truputis alkoholio, tuomet ir labai maži vynuogių rūgšties kiekiai nusėda kalio hidrotartarato pavidalu. Tik esant boro rūgšties, vynuogių rūgštis gali likti tirpale. Su nufiltruotomis nuosėdomis atliekamos vynuogių rūgšties identifikavimo reakcijos.

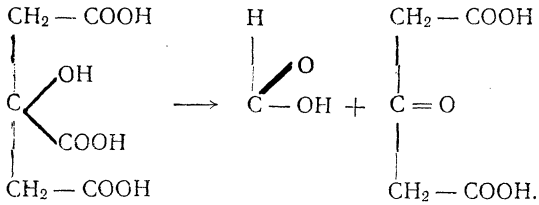
Reakcija su rezorcinu. 0,2 g rezorcino apipila 5 ml silpnai sieros rūgštimi parūgštintu tiriamuoju tirpalu ir mėgintuvėlio sienelėmis ar pipete atsargiai įpila 10 ml konc. sieros rūgšties, kuri turi patekti mišinio apačion. Dabar labai atsargiai pašildoma sieros rūgšties sluoksnis. Jei yra tartarato, atsiranda raudonas žiedas.

Pastabos. Reakcija pasiseka, esant bent 1 mg vynuogių rūgšties. Esant oksalo rūgšties, skystymų susidūrimo zonoje atsiranda mėlynas žiedas. Reakcijai kliudo karbonatai, sulfidai, jodidai ir bromidai; jie turi būti pašalinti. Taip pat turi būti pašalinti ir oksidatoriai (HNO_3, HNO_2 ir kiti), virinant su $NaHSO_3$ ir druskos rūgštimi arba leidžiant SO_2 srovę į karštą parūgštintą tirpalą.

88. CITRATAS

Palaida citrinos rūgštis — $COH(CH_2)_2(COOH)_3$ yra kieta, vandenyje ir alkoholyje tirpi, kristalinė medžiaga. Tatai yra trivandenilė silpna rūgštis. Šarminių metalų citratai gerai tirpsta vandenyje ir sudaro su sunkiųjų metalų citratais tirpias, kompleksines druskas. Sunkiųjų metalų citratai netirpsta vandenyje.

Konc. sieros rūgštis šildoma su citratais skaldo citrinos rūgštį į skruzdžių rūgštį ir acetono dikarboninę rūgštį:



Savo ruožtu abu reakcijos produktai skaidosi toliau ir virsta vandeniu, anglies oksidais ir acetonu — $CO(CH_3)_2$. Be to, dalis citrinos rūgšties suanglėja, o pasidariusi anglis redukuoja sieros rūgštį iki sieros dioksido.

Sidabro nitratas neutraliuose citratų tirpaluose išskiria baltas sidabro citrato — $Ag_3C_6H_5O_7$ nuosėdas, tirpstančias azoto rūgštyje ir amoniake.

Kalcio ir bario chlorido perteklius citrato tirpale, pridėjus natrio šarmų, išskiria tų metalų kuokštuotas citratų nuosėdas, tirpstančias amonio chloride. Pašildžius tokį tirpalą, išsiskiria kristalinis citratas, nebetirpstantis amonio chloride.

Kalkių tirpalo (kalkių pieno) perteklius aukštesnėje temperatūroje išskiria baltas kalcio citrato nuosėdas, kurios, skystimui ataušus, vėl beveik visai ištirpsta.

Švino acetatas išskiria baltą amorfinį švino citratą.

Bromacetono reakcija. Tiriamąjį tirpalą labai prask. sieros arba azoto rūgštyje (tik ne HCl!) suleidžia su 2—5 lašais N/10 kalio permanganato ir trumpai pašildo (ne aukščiau 40°). Kai tik tirpalas nusidažo rudai arba išsiskiria rudų MnO_2 nuosėdų, prideda 1—2 lašu amonio oksalato tirpalo ir apie 1 ml 10% sieros rūgšties. Čia skystimas tampa bespalvis. Dabar įdeda kelis lašus bromo vandens. Jei yra citrinos rūgšties, išsiskiria baltos, kristalinės penta bromacetono nuosėdos. Toji reakcija pavyksta, esant per 0,3 mg citrinos rūgšties 1 ml tirpalo.

Pastaba. Permanganatas oksidina citrinos rūgštį iki acetono dikarboninės rūgšties — $CO(OH_2)_2(COOH)_2$, kuri veikiama bromo, atskelia CO_2 ir virsta pentabromacetonu — $CHBr_2 — CO . CBr_3$.

89. FOSFITAS

Bevandenė fosfitinė rūgštis — H_2PHO_3 yra kristalinė, ore drėgstanti medžiaga. Tatai yra dvivandenilė, vidutinio stiprumo rūgštis. Vandenyje tirpsta tik šarminių metalų fosfitai, o rūgštyse tirpsta visi fosfitai.

Konc. sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje oksiduoja fosfitinę rūgštį iki fosforo rūgšties:

$$H_2PHO_3 + H_2SO_4 = H_3PO_4 + H_2O + SO_2.$$

Sidabro nitratas išskiria iš pradžių baltas Ag fosfito nuosėdas, kurios konc. tirpale jau kambario temperatūroje, o prask. tirpaluose — šildant, išskiria juodą sidabrą:

$$H_2PHO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2PHO_3 + 2HNO_3;$$

$$Ag_2PHO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2Ag.$$

Bario chloridas nusodina bario fosfitą, tirpstantį visose rūgštyse.

Gyvsidabrio dichloridas kambario temperatūroje iš lėto, o aukštesnėje temperatūroje tuojau redukuojasi iki Hg_2Cl_2:

$$2HgCl_2 + H_2PHO_3 + H_2O = H_3PO_4 + 2HCl + Hg_2Cl_2.$$

Vandenilis gaminamuoju laiku ($Zn + H_2SO_4$) redukuoja fosfitinę rūgštį iki fosforo vandenilio:

$$H_2PHO_3 + 6H = 3H_2O + PH_3.$$

Pastaba. Fosforo vandenilis prask. $AgNO_3$ tirpaluose išskiria juodą, netirpų, nepatvarų Ag_3P. Kietas $AgNO_3$ nuo PH_3 pėdsakų nusidažo geltonai, o nuo didesnių kiekių — spalva daros juoda.

Sulfitinė rūgštis nuo fosfitinės rūgšties redukuojasi iki sieros vandenilio.

Konc. kalio šarmai virimo temperatūroje oksidina fosfitus iki fosfatų ir atpalaiduoja vandenilį:

$$PHO_3^{--} + OH^- = PO_4^{---} + H_2.$$

Jodas, veikiamas fosfitais, esant natrio hidrokarbonato, greitai redukuojasi iki jodido. Rūgščiame tarpe toji reakcija vyksta labai iš lėto (skirtumas nuo hipofosfitų).

Kaitinama fosfitinė rūgštis, lygiai kaip ir fosfitai virsta fosfatais ir fosforo vandeniliu:

$$4H_2PHO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3;$$

$$8Na_2PHO_3 = 4Na_3PO_4 + Na_4P_2O_7 + H_2O + 2PH_3.$$

90. HIPOFOSFATAS

Palaida hipofosforo rūgštis — $H_4P_2O_6 . 2H_2O$ yra ore drėgstanti kristalai. Tatai yra vidutinio stiprumo rūgštis. Ji yra silpnesnis reduktorius negu fosfitinė rūgštis. Dideliu, palyginti, patvarumu pasižymi 4-valenčių metalų hipofosfatai.

Sidabro nitratas išskiria baltas $Ag_4P_2O_6$ nuosėdas, netirpstančias acto rūgštyje ir sunkiai tirpstančias prask. azoto rūgštyje. Kambario temperatūroje iš lėto, o šildomos nuosėdos greitai pasidaro rusvos.

Bario chloridas išskiria baltas nuosėdas, netirpstančias acto rūgštyje, bet tirpstančias mineralinėse rūgštyse.

Titano (IV) sulfatas ar torio (IV) nitratas išskiria baltas nuosėdas, sunkiai tirpstančias net konc. rūgštyse.

Bromas ir kalio permanganatas aukštesnėje temperatūroje pamažu netenka spalvos.

Kaitinami, neprileidžiant oro, hipofosfatai virsta pirofosfatais ir fosfidais. Druskos su kristalizaciniu vandeniu aukštoje temperatūroje atpalaiduoja fosforo vandenilį ir vandenilį.

91. PERJODATAS

Palaida perjodo rūgštis — H_5JO_6 arba $HJO_4 . 2H_2O$ yra kristalinė gipso išvaizdos medžiaga. Tatai yra vidutinio stiprumo rūgštis. Kaitinama virš lydymosi temperatūros (133°) netenka vandens ir virsta J_2O_5. Kaitinami perjodatai atskelia deguonį ir virsta jodatais. Reakcija gali vykti su sprogimu.

Šarminių metalų jodatai ne labai gerai tetirpsta vandenyje, o kitų metalų druskos yra dar mažiau tirpios.

Sidabro nitratas išskiria rudą Ag_5JO_6. Kambario temperatūroje pamažu, o virinant nuosėdos greitai pasidaro juodai rudos, tirpstančios azoto rūgštyje ir amoniake.

Gyvsidabrio (II) nitratas išskiria raudonai rudas nuosėdas, nekitėjančias virimo temperatūroje ir netirpstančias azoto rūgštyje ir amoniake.

Švino acetatas išskiria baltą švino perjodatą, netirpstantį azoto rūgštyje.

Mangano sulfatas rūgščiame tarpe, praskiestame tirpale oksiduojasi iki permanganato, o neutraliame ir šarminiame tarpe — iki mangano dioksido ir mangano jodato.

Jodidai oksiduojasi iki jodo ne tik rūgščiame, bet taip pat ir neutraliame ir net šarminiame tarpe.

92. CHLORIDAS

Bevandenė druskos rūgštis yra bespalvės, aštraus kvapo dujos, labai gerai tirpstančios vandenyje. Pačios dujos ir konc. jų tirpalai rūksta ore.

Virinami druskos rūgšties tirpalai, pasiekia galų gale 20,24% koncentraciją ir verda pastovioje 110° temperatūroje.

Druskos rūgštis yra labai stipri rūgštis.

Gyvsidabrio (I), sidabro, švino ir vario (I) chloridai yra netirpūs vandenyje. $BiCl_3$ ir $SbCl_3$ praskiestuose tirpaluose hidrolizuojasi ir virsta mažai tirpiomis oksidruskėmis. Kitų metalų chloridai yra vandenyje tirpios medžiagos.

Kaitros atžvilgiu chloridai elgiasi įvairiai. Natrio, kalio, bario ir sidabro chloridai kaitinami neskyla, o kiti chloridai, ypač oro deguonies ir kristalizacinio vandens veikiami, susiskaido:

$$2MgCl_2 + O_2 = 2MgO + 2Cl_2;$$

$$MgCl_2 . 6H_2O = MgO + 5H_2O + 2HCl.$$

Konc. sieros rūgštis, ypač aukštesnėje temperatūroje, atpalaiduoja iš chloridų druskos rūgštį:

$$H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl;$$

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl \text{ (kaitinant).}$$

Konc. azoto rūgštis oksiduoja druskos rūgštį iki palaido chloro, iš dalies paversdama jį nitrozilo chloridu — NOCl. Pakartotinai garinant chloridus su konc. azoto rūgštimi, visiškai pašalinamas chloras. Kai azoto rūgšties koncentracija yra mažesnė negu 4-N, chloro mažai tepasidaro ir tokia azoto rūgštis chloridų suardyti negali.

Sidabro nitratas išskiria iš neutralių ir rūgščių chloridų tirpalų baltas nuosėdas, tirpstančias amoniake ir amonio karbonate. Parūgštinant tokius tirpalus azoto rūgštimi, vėl išsiskiria sidabro chlorido **nuosėdos.**

Oksidatoriai (MnO_2, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ ir t. t.) oksiduoja rūgščiame tarpe chloridus iki palaido chloro, tačiau tai įvyksta tik tam tikromis temperatūros ir koncentracijos sąlygomis. Aplamai, chloridai sunkiau oksiduojasi negu bromidai ir jodidai.

Reakcija su sieros rūgštimi ir kalio dichromatu. Sausi chloridai su sausu kalio dichromatu ir konc. sieros rūgštimi duoda lakų chromilo chloridą, kuris lengvai hidrolizuojasi virsdamas chromo rūgštimi, ir reaguodamas su šarmais ar amoniaku duoda chromatus:

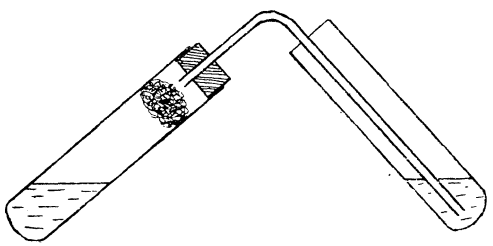
$$4NaCl + K_2Cr_2O_7 + 6H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 4NaHSO_4 + 2KHSO_4 + 3H_2O;$$

$$CrO_2Cl_2 + 4KOH = 2H_2O + K_2CrO_4 + 2KCl.$$

Reakcijai atlikti tiriamoji medžiaga gerai sutrinama su tokiu pat kiekiu sauso kalio dichromato. Dar geriau tą mišinį sulydyti, kad būtų pašalintas jodas:

$$6KJ + 5K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 8K_2CrO_4 + 3J_2.$$

Sausą mišinį arba sulydytą medžiagą deda į sausą, mažą mėgintuvėlį, įpila kelis lašus konc. sieros rūgšties ir tuoj užkemša kamščiu su sulenktu vamzdeliu, kurio antrasis galas įleistas į kitą mėgintuvėlį su labai praskiestu šarmų ar amoniako tirpalu (0,01-N). Mėgintuvėlių sujungimai pavaizduoti 24 pav.



24 pav. Chromilo reakcija

Dabar mišinį purto ir ima atsargiai šildyti, vengdami smarkios reakcijos. Kai destiliacija užbaigta, destiliatą parūgština prask. sieros rūgštimi ir virina, kol nustos ėję spalvoti bromo ar jodo garai. Pagaliau destiliatą ataušina ir atlieka chromatui identifikuoti reakciją pagal 43 psk. Destiliate galėjo atsirasti chromatas tik esant chloridų tiriamojoje medžiagoje.

Pastabos. Labai svarbu, kad 23 pav. pavaizduoto aparato kamštis ir stiklinis vamzdelis būtų sausi, nes reikia, kad į

vamzdelį nepatektų reaguojančio mišinio skystimo lašelių. Patartina prieš kamštį įdėti stiklo vilnos arba asbesto gniužuliuką, kurie sulaiko skysčio lašelius.

Reakcija kartais esti teigiama ir nesant chloridų, bet esant kitų chloro junginių, kaip chloratai, perchloratai ir kt.

Reakcija nėra labai jautri, nes gali pasidaryti ne tik chromilchlorido, bet ir palaido chloro. Be to, esant daug nitrito, nitrato ar chlorato, gali visai nepasidaryti chromilo chlorido. Sidabro ir gyvsidabrio chloridai taip pat mažai čia tereaguoja.

Kai tiriamojoje medžiagoje yra palaido jodo, tai destiliato negalima rinkti amoniako tirpale, nes gali pasidaryti sprogstąs junginys.

Natrio arsenito reakcija. Gerai perplautos sidabro chlorido nuosėdos suplakamos su natrio arsenito šarminiu tirpalu ($NaH_2AsO_3 + NaOH$ perteklius) ir netrukus mišinį filtruoja. Filtratą parūgština azoto rūgštimi ir prideda sidabro nitrato. Esant chlorido, atsiranda baltų AgCl nuosėdų.

Pastabos. Natrio arsenitas suardo sidabro chloridą, bet nesuardo sidabro bromido ir jodido:

$$3AgCl + Na_3AsO_3 = Ag_3AsO_3 + 3NaCl.$$

Sidabro arsenito nuosėdos ištirpsta natrio arsenito pertekliuje, nes pasidaro tirpių kompleksinių junginių.

Kalio geležies (II) heksacianido reakcija. Tasai reagentas suardo sidabro chloridą:

$$K_4Fe(CN)_6 + 3AgCl = Ag_3KFe(CN)_6 + 3KCl.$$

Sidabro kalio geležies (II) heksacianidas yra baltos spalvos, netirpus junginys, kurį azoto rūgštis oksiduoja iki raudonai oranžinio sidabro geležies (III) heksacianido:

$$3Ag_3KFe(CN)_6 + 4HNO_3 = 3Ag_3Fe(CN)_6 + 3KNO_3 + NO + 2H_2O.$$

Reakcijai atlikti parūgština tiriamąjį tirpalą azoto rūgštimi, deda sidabro nitrato, nufiltruoja sidabro chlorido nuosėdas ir gerai jas perplauna vandeniu, kad pašalintų sidabro nitrato perteklių (paskutinė porcija ištekėjusi iš filtro turi neduoti nuosėdų su druskos rūgštimi). Perplautas nuosėdas ant filtro pakartotinai apipila šaltu kalio geležies (II) heksacianido tir-

palu, paskui filtrą plauna vandeniu kalio geležies (II) heksacianido pertekliui pašalinti ir pagaliau liekanas apipila ant filtro konc. azoto rūgštimi. Esant tiriamojoje medžiagoje chloridų, atsiranda raudonai oranžinės spalvos dėmių.

Pastaba. Sidabro cianidas ir rodanidas elgiasi toje reakcijoje kaip ir sidabro chloridas. Sidabro bromidas ir jodidas nesideda reakcijon su kalio geležies (II) heksacianidu.

93. BROMIDAS

Bromo vandenilis yra bespalvės, ore rūkstančios ir vandenyje gerai tirpstančios dujos. Ilgesnį laiką virinami bromo vandenilio vandeniniai tirpalai pasiekia 48% koncentraciją ir pagaliau verdą pastovios sudėties 126° temperatūroje. Bromo vandenilis yra labai stipri rūgštis.

Daugelis bromidų yra tirpūs junginiai, tik sidabro bromidas netirpsta nei vandenyje, nei rūgštyse, Hg_2Br_2 ir Cu_2Br_2 netirpsta vandenyje, bet ištirpsta druskos rūgšties ir azoto rūgšties mišinyje.

Metalų bromidai aukštose temperatūrose yra gana patvarūs, aplamai jie elgiasi panašiai chloridams, tik kiek lengviau duodasi oro deguonies oksiduojami.

Prask. sieros rūgštis atpalaiduoja iš prask. bromidų tirpalų bromo vandenilį:

$$KBr + H_2SO_4 = KHSO_4 + HBr.$$

Konc. sieros rūgštis atpalaiduoja iš bromidų bromo vandenilio ir bromo mišinį (išskirtį sudaro AgBr):

$$NaBr + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HBr;$$

$$2HBr + H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O + Br_2.$$

Sidabro nitratas išskiria gelsvas, amoniake tirpias nuosėdas.

Oksidatoriai, kaip permanganatai, dichromatai, persulfatai, azoto rūgštis ir t. t., rūgščiame tarpe oksiduoja bromidus iki palaido bromo. Bromidai lengviau oksiduojasi kaip chloridai.

Reakcija su palaidu chloru. Tiriamąjį tirpalą neutralina arba parūgština iki silpnai rūgščios reakcijos, prideda 1—2 ml anglies disulfido ar chloroformo, pila lašais chloro vandens ir

visą gerai suplaka. Jei yra bromidų, CS_2 ar CCl_3H sluoksnis nusidažo rusvai geltona spalva.

Reakcijos mechanizmą reikia suprasti taip, kad palaidas chloras išstumia bromą, kurį ištirpina anglies disulfidas ar chloroformas:

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2.$$

Chloro vandens perteklius šiek tiek pakeičia nusidažiusio sluoksnio spalvą. Ji pasidaro nešvariai geltona. Bromo spalvos nublukimas priklauso nuo bromo praskiedimo chloru, be to, čia, tur būt, pasidaro ir BrCl junginys.

Pastaba. Tiosulfatai, sulfitai ir kiti reduktoriai kliudo tai reakcijai. Jie turi būti pašalinti.

Reakcija su fuksino reagentu. Tiriamąjį tirpalą mėgintuvėlyje apipila oksidatorium, galinčiu oksiduoti bromidą iki palaido bromo ($KMnO_4 + H_2SO_4$, $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ir t. t.), o viršutinėje mėgintuvėlio daly pakabina reagentu suvilgytą popierėlį ir palaukia 4—10 minučių. Jei yra bromido, popierėlis nusidažo mėlynai violetine spalva. Reakcija pavyksta jau su 0,01 mg bromo. Jodidai nekliudo, chloridai gali kartais ir kliudyti.

Pastabos. Reakcija turi būti atliekama kambario temperatūroje. Svarbu, be to, kad popierėlis būtų visą laiką drėgnas, nes popierėliui išdžiūvus gali atsirasti raudona spalva ir nesant bromidų.

Reagentas paruošiamas tirpinant 1 g fuksino litre vandens ir į tirpalą leidžiant sieros dioksidą, kol pranyksta raudona spalva. Reagentas nėra labai patvarus.

Reakcija su m-fenileno diaminu. Į mažą porcelianinį tiglį deda truputį tiriamosios medžiagos ir oksidintojaus, galinčio oksiduoti bromidus iki palaido bromo (2—4-N HNO_3, $KMnO_4 + H_2SO_4$, $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8 + H_2SO_4$) ir tuoj uždengia tiglį stikline plokštele, kurios apatinėje pusėje uždėtas lašas 10—20% m-fenileno diamino hidrochlorido vandeninio tirpalo. Dabar tiglį labai atsargiai šildo. Jei yra bromido, atsiranda laše 2, 4, 6-tribromo — fenileno diamino baltos nuosėdos. Reakcija pavyksta, esant bent 0,02 mg bromo 1 ml tirpalo. Jei drauge su bromidu būtų daug jodido, reikia iš pradžių pašildyti atdaras tiglis, kad dalis jodo išlėktų ir tik po to uždengti tiglis su stikline plokštele. Kai yra daug jodo, jo kristalai uždengia laše baltas nuosėdas ir padaro reakciją mažai jautrią.

Pastabos. Reakcijos jautrumas galima padidinti ekstrahuojant bromą chloroformu. Tuo tikslu tiriamąją medžiagą suleidžia mėgintuvėlyje su kalio permanganatu ir sieros rūgštimi ir pašildo. Po to ataušina, prideda keletą lašų chloroformo ir suplaka. Paskui chloroformą nupila į tiglį, prideda keletą

lašų alkoholinio kalio karbonato tirpalo palaidam bromui sujungti ir sausai išgarina. Su liekanomis atlieka reakciją bromui identifikuoti.

Reakcijai nekliudo cianidai, nitritai, sulfatai, sulfitai, chloridai, acetatai, sulfidai ir nedideli jodidų kiekiai.

94. JODIDAS

Jodo vandenilis yra bespalvės dujos, rūkstančios ore ir labai gerai tirpstančios vandenyje. Virinami jodo vandenilio tirpalai pasiekia galų gale 57% koncentracijos ir tuomet verda pastovios sudėties 127° temperatūroje. Jodo vandenilis yra stipri rūgštis.

Sidabro jodidas netirpsta nei vandenyje, nei rūgštyse, HgJ_2, Cu_2J_2 netirpsta vandenyje, bet tirpsta konc. rūgštyse, PbJ_2 mažai tetirpsta šaltame vandenyje. Kitų metalų jodidai yra vandenyje tirpūs.

Visi jodidai kaitinami ore susiskaido ir atpalaiduoja jodą; tik sidabro ir gyvsidabrio jodidai sudaro čia išimtį.

Prask. sieros ir azoto rūgštys ir konc. sieros rūgštis išskiria jodą iš metalų jodidų:

$$3H_2SO_4 + 4KJ = 2HJ + J_2 + SO_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Jodas čia išsiskiria violetinių garų pavidalu ir sudaro ant mėgintuvėlio sienelių tamsų sublimatą.

Sidabro nitratas išskiria geltonas sidabro jodido nuosėdas, kurios sunkiai tirpsta amoniake, bet lengvai cianiduose ir tiosulfate.

Palaidas chloras neutraliame arba rūgščiame tarpe atpalaiduoja jodą iš jodidų:

$$Cl_2 + 2KJ = 2KCl + J_2.$$

Chloro perteklius lengvai oksiduoja jodą iki bespalvės jodo rūgšties:

$$5Cl_2 + J_2 + 6H_2O = 10HCl + 2HJO_3.$$

Palaidas bromas neutraliame arba rūgščiame tarpe atpalaiduoja jodą iš jodidų:

$$Br_2 + 2KJ = 2KBr + J_2.$$

Palaidas jodas nudažo CS_2, chloroformą ir CCl_4 būdinga violetine spalva.

Visi tie oksidatoriai, kurie atpalaiduoja bromą iš bromidų, jodidus veikia dar stipriau. Be to, jodą atpalaiduoja iš jodidų šiltas acto rūgšties ir vandenilio peroksido mišinys ir šaltas acto rūgšties ir kalio nitrito mišinys:

$$2NaJ + H_2O_2 + 2CH_3COOH = J_2 + 2NaCH_3COO + 2H_2O;$$

$$2KNO_2 + 2KJ + 4CH_3COOH = J_2 + 2NO + 4KCH_3COO + 2H_2O.$$

Pastabos. Net oro deguonies veikiami rūgštūs jodidų tirpalai pamažu išskiria jodą. Konc. azoto rūgštis veikia jodidus nepaprastai smarkiai. Iš pradžių jodidai oksiduojasi iki palaido jodo, o paskui iki bespalvės jodo rūgšties:

$$6HJ + 2HNO_3 = 3J_2 + 2NO + 4H_2O;$$

$$3J_2 + 10HNO_3 = 10NO + 6HJO_3 + 2H_2O.$$

Palaidas jodas yra tamsiai pilkos spalvos lengvai besisublimuojanti kristalai. Jodas mažai tetirpsta vandenyje, bet gerai tirpsta alkoholyje, chloroforme, anglies disulfide ir kalio jodido vandeniniame tirpale. Pastaruoju atveju susidaro nepatvarūs rusvos spalvos J_3^- ionai:

$$KJ + J_2 = KJ \cdot J_2.$$

Palaidas jodas nudažo chloroformą ir anglies disulfidą būdinga jodui violetine spalva.

Jodas nudažo krakmolo kleisterį ryškia mėlyna spalva. Toji spalva virimo temperatūroje gali pranykti. Ryškesnė spalva esti tuomet, kai jodo yra ne daug ir kai drauge yra bent šiek tiek jodido.

Palaidas jodas reaguoja su šarmais ir šarminių metalų normaliais karbonatais. Iš pradžių čia pasidaro hipojoditų, o aukštesnėje temperatūroje — jodatų. Dėl tos priežasties $KJ \cdot J_2$ tirpalo spalva pranyksta pridėjus šarmų ar karbonatų.

Jodo reakcija su krakmolu. I variantas. Ant stiklo užlašina tiriamojo tirpalo ir prask. sieros rūgšties ir prideda gabaliuką sauso amonio persulfato — $(NH_4)_2S_2O_8$. Į taip paruoštą mišinį deda mažų krakmolo grūdelių ar mažą lašą krakmolo kleisterio. Visą truputį pašildo ir laiko keletą minučių. Jei yra jodidų, krakmolas įgauna mėlyną spalvą; jei jodidų yra labai daug, tai spalva atrodo beveik juoda.

II variantas. Jei tiriamajame tirpale yra junginių, kliudančių jodo reakcijai su krakmolu, tai tiriamąją medžiagą mažame tiglyje suleidžia su kuriuo nors oksidintoju, pvz. su amonio persulfatu ir prask. sieros rūgštimi. Tiglį uždengia stikleliu, kuriame, apatiniame paviršiuje, padėtas vandens lašas su keliais labai mažais krakmolo grūdeliais. Tiglį atsargiai pašildo. Jei yra jodidų, krakmolas įgauna po kelių minučių mėlyną ar net violetinę spalvą. Reakcija pasiseka, kai tiriamojo tirpalo 1 ml yra ne mažiau kaip 0,07 mg jodido.

Krakmolo kleisterio paruošimas. Apie 0,5 g krakmolo miltelių išplakama keliuose ml šalto vandens, supilama į 100 ml verdančio vandens ir pavirinama 1—2 min. Paruoštasis tirpalas nėra patvarus, jis išsilaiko tik 1—2 savaites. Tirpalas laikomas geru, jei jis praskiestas, nuo vieno jodo tirpalo lašo, nusidažo švaria mėlyna spalva.

95. GELEŽIES (II) HEKSACIANIDAS

Palaida $H_4Fe(CN)_6$ rūgštis yra balta kristalinė medžiaga. Ji, veikiama drėgno oro arba būdama tirpale, įgauna melsvą spalvą, nes pasidaro Berlyno mėlio. Pati rūgštis yra gana stipri.

Daugelio metalų geležies (II) heksacianidai netirpsta vandenyje, o kai kurie netirpsta ir prask. rūgštyse. Kaitinami palieka geležį bei geležies karbidą ir atpalaiduoja azotą; be to, čia pasidaro ir atitinkamų metalų paprastieji cianidai.

Prask. sieros rūgštis atpalaiduoja iš tirpių geležies (II) heksacianidų dalį ciano vandenilio:

$$K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = 6HCN + 2K_2SO_4 + FeSO_4.$$

Konc. sieros rūgštis suardo visus geležies (II) heksacianidus, pasidarant amonio ir metalų sulfatų bei anglies monoksido.

Šarmai virimo temperatūroje suardo visus netirpius geležies (II) heksacianidus:

$$Cu_2Fe(CN)_6 + 4KOH = K_4Fe(CN)_6 + 2CuO + 2H_2O;$$

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KOH = 3K_4Fe(CN)_6 + 4Fe(OH)_3.$$

Šarminių metalų druskos nuo šarmų nesikeičia.

Švino acetatas išskiria baltas $Pb_2Fe(CN)_6$ nuosėdas, mažai tirpstančias prask. azoto rūgštyje.

Dvivalentės Fe druskos išskiria baltas nuosėdas (žr. 42 psk.).

Trivalentės Fe druskos išskiria Berlyno mėlį (žr. 42 psk.).

Vario sulfatas išskiria rudai raudonas nuosėdas.

Sidabro nitratas išskiria baltas nuosėdas, mažai tetirpstančias amoniake ir azoto rūgštyje:

$$3AgNO_3 + K_4Fe(CN)_6 = Ag_3KFe(CN)_6 + 3KNO_3.$$

Toji reakcija vyksta ir su netirpiu AgCl, AgCN ir AgCNS.

Oksidintojai, kaip H_2O_2, Cl_2, Br, konc. HNO_3, oksidina iki geležies (III) heksacianidų; šiek tiek veikia ir oro deguonis.

96. GELEŽIES (III) HEKSACIANIDAS

Palaida rūgštis yra balta, kristalinė medžiaga, ji pabuvusi ilgesnį laiką ore atpalaiduoja šiek tiek HCN ir įgauna melsvą spalvą, nes pasidaro Berlyno mėlio. Tatai yra gana stipri rūgštis.

Daugelio metalų druskos netirpsta vandenyje, o kai kurios netirpsta ir prask. rūgštyse. Kaitinami geležies (III) heksacianidai palieka geležį ir geležies karbidą, o atpalaiduoja azotą ir dicianą — $(CN)_2$; be to, čia pasidaro atitinkamų metalų cianidai.

Rūgštys ir šarmai veikia visai taip, kaip Fe (II) heksacianidus. Kadangi Fe (III) heksacianidai turi oksidintojų savumų, tai čia gali pasidaryti aukštesnieji metalų oksidai ir drauge su jais šarm. metalų Fe (II) heksacianidai.

Dvivalentės Fe druskos padaro mėlynas nuosėdas (žr. 42 psk.).

Trivalentės Fe druskoms veikiant, atsiranda tik ruda spalva.

Vario sulfatas išskiria geltonai rusvas nuosėdas:

$$3CuSO_4 + 2K_3Fe(CN)_6 = Cu_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4.$$

Kadmio sulfatas išskiria geltonas nuosėdas, labai mažai tetirpstančias prask. rūgštyse.

Įvairūs reduktoriai duodasi Fe (III) heksacianido oksidinami, pasidarant Fe (II) heksacianido ionų. Analiziniu atžvilgiu yra įdomios jodidų ir Mn (II) hidroksido reakcijos:

Reakcija su jodidais. Tiriamasis tirpalas suleidžiamas su 1 ml kalio jodido tirpalo ir lašinama konc. HCl. Jei yra Fe (III) heksacianido, atsiranda palaido jodo, kuris gali būti pažintas pridėjus chloroformo (žr. 94 psk.) ar krakmolo kleisterio:

$$2Fe(CN)_6^{---} + 2J^- = 2Fe(CN)_6^{----} + J_2.$$

Reakcija su Mn druskomis. Į mėgintuvėlį paima $MnSO_4$ tirpalo, prideda kelis lašus KOH tirpalo ir suplaka. Gautąjį tirpalą padalina pusiau ir į vieną pusę prideda tiriamojo tirpalo. Netrukus abiejuose mėgintuvėliuose atsiranda rusva spalva. Tačiau mėgintuvėlyje, kur buvo pridėta tiriamosios medžiagos, spalva esti ryškesnė, jei tik buvo Fe (III) heksacianido:

$$Mn(OH)_2 + 2OH^- + 2Fe(CN)_6^{---} = MnO_2 . H_2O + 2Fe(CN)_6^{----} + H_2O.$$

Pastaba. Rusva spalva šarminiame Mn druskos tirpale atsiranda, veikiant oro deguoniui, o nuo kitų oksidintojų ji tampa ryškesnė. Dėl tos priežasties kiti oksidintojai užstoja šią reakciją.

97. RODANIDAS

Bevandenė rodano rūgštis — HCNS yra nepatvarus, nemalonaus kvapo, vandenyje gerai tirpstąs skystis. Tatai yra gana stipri rūgštis.

Daugelio metalų rodanidai tirpsta vandenyje. Netirpūs yra Ag, Hg(I), Cu (I) ir mažai tetirpsta Pb rodanidas. Aukštoje temperatūroje rodanidai susiskaido ir priklausomai metalo duoda įvairių dujiškų ir kietų skaidymosi produktų. Rodanidai kaitinami ant anglies su soda, duoda natrio sulfido, kuris rodo kepenų reakciją (žr. 28 psk.):

$$NaCNS + Na_2CO_3 + C = Na_2S + NaCN + CO_2 + CO.$$

Konc. sieros rūgštis suardo visus rodanidus, atpalaiduodama nemalonaus kvapo dagių dujų (COS, CS_2, HCOOH, CO_2, SO_2) ir sieros. Prask. sieros rūgštis rodanidų neveikia.

Azoto rūgštis net ir praskiesta (šildant) nudažo rodanidų tirpalus raudonai, tačiau toji spalva netrukus pranyksta ir pasidaro įvairių dujų ir sieros rūgšties.

Sidabro nitratas išskiria baltas nuosėdas, netirpstančias prask. azoto rūgštyje, truputį tirpstančias amoniake ir gerai tirpstančias kalio cianide. AgCNS nuosėdos susiardo, virinant ilgesnį laiką konc. azoto rūgštyje.

Geležies (III) chloridas nudažo rodanidų tirpalus raudonai (žr. 42 psk.). Reakcija yra nepaprastai jautri, bet jai kliudo acetatai, fluoridai, arsenatai, fosfatai, boratai, nelakios organinės rūgštys bei Hg ir Fe (II) heksacianidai. Ypačiai smarkiai kliudo nitritai ir jodidai. Nitritai rūgščiame tarpe nudažo (neilgam) raudonai. Jodidai su Fe (III) išskiria palaidą jodą, kurio spalva užstoja raudoną $Fe(CNS)_3$ spalvą.

Vario sulfatas išskiria juodai žalias nuosėdas, mažai tetirpstančias vandenyje:

$$CuSO_4 + 2KCNS = Cu(CNS)_2 + K_2SO_4.$$

Laikui bėgant, vario (II) rodanidas virsta visai netirpiu, baltu CuCNS. Toji reakcija greičiau vyksta veikiant SO_2 arba H_2S (reduktoriai).

Reakcija su natrio azidu ir jodu remiasi tuo, kad rodanidai indukuoja jodo reakciją su azidu, kuri pastebima dėl gausiai atsipalaiduojančio azoto:

$$2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2.$$

Reakcija atliekama suleidžiant 2—3 ml tiriamojo tirpalo su keleta lašų 0,2-N natrio azido ir KJ . J_2 tirpalų mišinio. Jei yra rodanido, ima atsipalaiduoti azoto burbuliukai. Reakcija pasiseka jau su 0,02 mg rodanido. Fosfatai ir Fe (II) heksacianidai mažina reakcijos jautrumą.

Pastabos. Reakcijai kliudo dideli jodidų kiekiai. Jei yra daug jodidų, tiriamąjį tirpalą suleidžia su šaltu, sočiu $HgCl_2$ tirpalu, pridėdami jo lašais tiek, kad susidarytų truputis HgJ_2 nuosėdų (čia sumažėja jodido ionų koncentracija, nes pasidaro kompleksinių HgJ_4^{--} ionų). Po to atlieka reakciją.

Kai tiriamajame tirpale yra sulfidų ir tiosulfatų, kurie taip pat indukuoja kalbamą reakciją, tai juos reikia pašalinti. Tatai atliekama, pridedant $HgCl_2$ ir nufiltruojant pasidariusias nuosėdas. Filtrate atliekama reakcija, bet jos jautrumas čia yra dvigubai mažesnis.

Reakcija su vario sulfatu ir piridinu. Truputį 1-N $CuSO_4$ suleidžia su keliais lašais piridino, prideda tiriamojo tirpalo ir suplaka. Jei yra rodanido, atsiranda žalių nuosėdų:

$$2KCNS + CuSO_4 + 2C_5H_5N = K_2SO_4 + Cu(C_5H_5N)_2(CNS)_2.$$

Reakcija pasiseka, jei yra bent 0,2 mg rodanido 10 ml tirpalo.

Pastabos. Jei tiriamasis tirpalas yra labai praskiestas, tai gali nepasidaryti nuosėdų. Tokiu atveju prideda chloroformo ir suplaka. Jau nuo mažiausių rodanido kiekių chloroformas nusidažo žaliai.

Jei tiriamajame tirpale yra jodidų, tai vietoj $CuSO_4$ reikia imti $NiSO_4$, nes jodidai su Cu druskomis išskiria jodą.

Oksidintojai, ypač kalio permanganatas, rūgščiame tarpe oksidina rodanidus jau net kambario temperatūroje.

98. AZIDAS

Palaida azoto vandenilio rūgštis — HN_3 yra judrus, nemalonaus kvapo, su vandeniu minšąs skystis. Tatai yra silpna rūgštis. Pati rūgštis, lygiai kaip ir jos druskos, nuo kaitros ar nuo smūgio sprogsta. Tirpumo atžvilgiu azidai yra panašūs į chloridus.

Sidabro nitratas išskiria sidabro azido — AgN_3 nuosėdas, panašias į sidabro chloridą.

Geležies trichloridas duoda raudoną nudažymą kaip su rodanidais.

Gyvsidabrio (I) nitratas, švino acetatas, vario druskos, talio (I) sulfatas išskiria mažai tirpias tų metalų azidų nuosėdas:

$Hg_2(N_3)_2$ — baltas, $Pb(N_3)_2$ — baltas,

$Cu(N_3)_2$ — rudas, $Tl(N_3)$ — geltonas.

99. NITRATAS

Vandeniniai azoto rūgšties tirpalai gali būti bet kurios koncentracijos. Koncentruoti azoto rūgšties tirpalai iš lėto skyla atpalaiduodami rudą azoto dioksidą, kuris ištirpsta rūgštyje ir nudažo ją nuo geltonos iki oranžinės spalvos. Vandeniniai azoto rūgšties tirpalai, virinami ilgesnį laiką, pasiekia galų gale 68% koncentracijos ir verda tuomet pastovioje 120,5° temperatūroje.

Azoto rūgštis yra labai stipri. Konc. azoto rūgštis yra stiprus oksidatorius.

Nitratai yra tirpios medžiagos. Kai kurių metalų, pvz. bismuto ir alavo, oksinitratai vandenyje netirpsta.

Kaitinami nitratai elgiasi nevienodai, būtent: šarminių metalų nitratai iš pradžių susilydo, o paskui atskelia deguonį; sunkiųjų metalų nitratai palieka metalo oksidą; taurių̨jų metalų nitratai palieka metalą; amonio nitratas susiskaido beveik su sprogimu:

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2;$$

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2;$$

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2;$$

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Nitratai, kaitinami ant anglies, pykštelėja, nes nitratų deguonis tuojau jungiasi su anglimi.

Prask. sieros rūgštis nesuardo azoto rūgšties, o **konc. sieros rūgštis** aukštesnėje temperatūroje atpalaiduoja azoto dioksidą:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4;$$

$$4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2.$$

Metalinis cinkas, aliuminis, Devardos lydinys šarminiame tarpe redukuoja nitratus, lygiai kaip ir nitritus, iki amoniako:

$$Al + KOH + H_2O = KAlO_2 + 3H;$$

$$KNO_3 + 8H = KOH + NH_3 + 2H_2O.$$

Pastaba. Toji reakcija dažnai naudojama, kai reikia identifikuoti nitratas šalia jodido bei kitų nitrato reakcijoms kenksmingų anionų. Ji atliekama mėgintuvėlyje, prikišant prie mėgintuvėlio atdaro galo raudoną lakmaus popierėlį, kuris nuo atsipalaiduojančio amoniako mėlynuoja.

Reakcija su $FeSO_4$ ir konc. H_2SO_4. Apie 0,5 ml tiriamojo tirpalo sumaišo mėgintuvėlyje su šaltu, konc. $FeSO_4$ tirpalu, pakreipia mėgintuvėlį ir pila sienele konc. sieros rūgštį taip, kad ji nesusimaišytų su esančiu skystimu, bet nuslinktų mėgintuvėlio dugnan. Jei yra nitratų, dviejų skystimų susidūrimo zonoje atsiranda žiedas nuo ametisto iki rusvos spalvos ($FeSO_4NO$):

$$8FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2FeSO_4NO + 4H_2O.$$

Toji reakcija pasiseka, jei yra bent 0,1 mg nitrato 1 ml tirpalo.

Pastabos. Nuo chloridų ir bromidų taip pat gali atsirasti rusvos spalvos žiedas. Chloridų bei bromidų poveikiui nustelbti reikia į $FeSO_4$ tirpalą pridėti konc. fosforo rūgšties. Tuomet žiedas įgyja ametisto spalvą.

Ag, Hg, Pb, Ba ir kai kurių kitų metalų ionai kliudo reakcijai. Be to, tiriamajame tirpale turi nebūti jodidų, nitritų, rodanidų, chromatų, jodatų, sulfitų, chloratų ir cianidų.

Reakcija su cinku ir acto rūgštimi. Jei tiriamasis tirpalas šarminis ar neutralus, prideda acto rūgšties, o jei rūgštus — natrio acetato. Dabar įpila

0,5—1 ml sulfanilinės rūgšties ir alfa naftilamino tirpalų ir įmeta cinko gabalėlį. Jei yra nitrato, atsiranda raudona spalva. Reakcija pavyksta, jei yra bent 0,001 mg nitrato 1 ml tirpalo.

Pastabos. Toji reakcija yra Griso reakcijos panaudojimas nitratams identifikuoti (žr. 72 psk.). Čia Zn redukuoja nitratą iki nitrito, kuris ir rodo Griso reakciją.

Esant tiriamajame tirpale nitritų, reikia juos suardyti. Tuo tikslu parūgštintą acto rūgštimi tiriamąjį tirpalą suleidžia su pertekliumi sulfanilinės rūgšties, ištirpintos acto rūgštyje, palaukia keletą min. ir paskui pavirina 3—4 min. Jei mišinio dalis, suleista su alfa naftilamino tirpalu, neduoda raudonos spalvos, tai rodo, kad viso nitrito esama suardyto. Tuomet galima atlikti nitrato reakciją.

100. CHLORATAS

Bevandenės chloro rūgšties — $HClO_3$ negauta. Jos vandeniniai tirpalai yra stipri rūgštis. Pati rūgštis ir jos druskos yra stiprūs oksidintojai.

Kaitinami sausi chloratai atpalaiduoja deguonį:

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2;$$

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

Chloratai kaitinami ant anglies pykštelia, nes jų deguonis staiga jungiasi su anglimi.

Chloratai yra tirpūs, tik kalio chloratas mažai tetirpsta.

Konc. sieros rūgštis suskaldo chloratus ir jų tirpalus:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = HClO_4 + 3KHSO_4 + H_2O + 2ClO_2.$$

Pastabos. Tai reakcijai reikia imti labai mažai chlorato, nes didesni jo kiekiai gali smarkiai sprogti.

Atsipalaiduojančių ClO_2 dujų geltona spalva būna ryški, jei yra bent 0,03 mg chlorato. ClO_2 nuspalvina $KMnO_4$ ir tuo skiriasi nuo jodo ir bromo.

Konc. druskos rūgštis suardo chloratus:

$$4HCl + 2KClO_3 = Cl_2 + 2ClO_2 + 2KCl + 2H_2O.$$

Reduktoriai, pvz. Zn šarminiame bei rūgščiame tarpe, $FeSO_4$ sieros rūgštimi parūgštintame tirpale, SO_2 rūgščiame tarpe redukuoja chloratus iki chloridų. Atsirandantieji chlorido ionai yra chlorato ionų buvimo įrodymas.

Reakcija su cinku. Tiriamąjį tirpalą parūgština sieros rūgštimi ir prideda $AgNO_3$ perteklių, kad visi halogenidai nusėstų. Dabar mišinį pavirina, filtruoja ir į filtratą įdeda Zn gabaliukų. Po to supurto, palaukia pusvalandį, nufiltruoja ir į filtratą prideda $AgNO_3$ tirpalo. Pasidariusios AgCl baltos nuosėdos rodo tiriamajame tirpale buvus chloratų.

Reakcija su sieros dioksidu. Tiriamąjį tirpalą suleidžia su $AgNO_3$ pertekliumi, pavirina ir filtruoja. Į filtratą leidžia truputį SO_2 dujų ar pila SO_2 vandens ir pavirina. Prideda į mišinį $AgNO_3$ tirpalo. Baltos nuosėdos rodo, kad esama chlorato.

101. PERCHLORATAS

Bevandenė perchloro rūgštis — $HClO_4$ yra ore rūkstantis skystimas. Aukštesnėje temperatūroje ji ima kiek skaidytis ir atpalaiduoti ClO_2 ir O_2. Šildant su organinėmis medžiagomis gali sprogti, vandeniniame tirpale yra labai patvari ir beveik nerodo oksidintojaus savumų. Vandeniniai tirpalai, virinami ilgesnį laiką, pasiekia 72% koncentracijos ir tuomet verda pastovioje 203° temperatūroje. $HClO_4$ yra stipri rūgštis.

Perchloratai yra tirpūs, tik kalio perchloratas labai mažai tetirpsta vandenyje ir dar mažiau alkoholyje. Metalų perchloratai aukštoje temperatūroje paverčiami chloridais, o amonio perchloratas susiskaido jau 200° temperatūroje:

$$2NH_4ClO_4 = Cl_2 + 2O_2 + N_2 + 4H_2O.$$

Konc. sieros rūgštis aukštoje temperatūroje atpalaiduoja iš perchloratų $HClO_4$ arba jos susiskaidymo produktus.

Reduktoriai. Palaidi metalai (Mg, Zn, Al, Fe) tiek rūgščiame, tiek šarminiame tarpe beveik visai neredukuoja perchloratų. Sulydyti perchloratai duodasi smulkių metalų redukuojami. $Fe(OH)_2$ redukuoja perchloratus iki chloridų.

Reakcija su $Fe(OH)_2$. Tiriamąjį tirpalą pašarmina ir suleidžia su dideliu pertekliumi $FeSO_4$ tirpalo. Pavirina, nufiltruoja, filtratą parūgština azoto rūgštimi ir prideda $AgNO_3$. Jei yra perchloratų, pasidaro baltų AgCl nuosėdų.

Pastabos. Suprantama, kad chloridai ir chloratai kenkia reakcijai.

Chloratui pašalinti galima panaudoti 100 psk. aprašytą reakciją su Zn ir H_2SO_4. Baigus redukuoti ir veikiant sidabro nitratu, pašalinamas buvęs ir iš chlorato pasidaręs chloridas. Reikia tačiau žinoti, kad Zn šiek tiek redukuoja ir perchloratą. Taigi perchlorato gali visai nebelikti, jei jo buvo labai mažai.

Kalio druskos išskiria iš ne labai prask. perchlorato tirpalų baltas, kristalines $KClO_4$ nuosėdas.

102. JODATAS

Bevandenė jodo rūgštis — HJO_3 arba $H_2J_2O_6$ yra bespalvė, kristalinė medžiaga, drėkstanti ore ir gerai tirpstanti vandenyje. Tatai yra stipri rūgštis. Sieros rūgštis nesuardo jodo rūgšties.

Šarm. metalų jodatai gerai tirpsta vandenyje, kitų metalų — blogiau. Vieni jodatai kaitinami atpalaiduoja deguonį, o kiti — deguonį ir jodą:

$$2KJO_3 = 2KJ + 3O_2;$$

$$2Pb(JO_3)_2 = 5O_2 + 2J_2 + 2PbO.$$

Sidabro nitratas išskiria baltas, varškės pavidalo $AgJO_3$ nuosėdas, mažai tirpstančias vandenyje ir prask. rūgštyse, bet gerai tirpstančias amoniake, susidarant kompleksinių $Ag(NH_3)_n^+$ ionų. Nuosėdos, virinamos druskos rūgštyje, susiskaido:

$$AgJO_3 + 6HCl = AgCl + Cl_2 + JCl_3 + 3H_2O.$$

Bario chloridas išskiria baltą bario jodatą, ne labai blogai tirpstantį karštame vandenyje ir prask. rūgštyse.

Kalio jodidas rūgščiame tirpale atpalaiduoja jodą, kurį lengva identifikuoti (žr. 94 psk.) ir tuo įrodyti, kad jodato esama:

$$5KJ + 6CH_3COOH + KJO_3 = 3J_2 + 3H_2O + 6CH_3COOK.$$

Reduktoriai redukuoja jodatus iš pradžių iki palaido jodo, o paskui iki jodidų. Net konc. HCl redukuoja jodatus. Jodatų redukcijai daugiausia vartojamas cinkas, bet galima vartoti kitus metalus, hidraziną ir t. t. Reduktoriaus reikia imti labai mažai, kad nesusidarytų jodidų, o tik palaido jodo, kuris lengva identifikuoti.

Reakcija su rodanidu. Tiriamąjį tirpalą parūgština sieros rūgštimi, pridėda krakmolo kleisterio ir 1—2 lašu 1% KCNS tirpalo. Jei jodatų yra, atsiranda mėlyna jodo krakmolo spalva:

$$5HCNS + 6HJO_3 + 2H_2O = 5H_2SO_4 + 5HCN + 3J_2.$$

Pastaba. Toji reakcija yra būdinga ir jautri, chloratai ir nitritai jai nekliudo.

103. PERSULFATAS

Palaida rūgštis — $H_2S_2O_8$ nėra patvari. Vandenyje rodo gana stiprios rūgšties savumų ir yra stiprus oksidintojas.

Persulfatai yra tirpūs, tik kalio persulfatas kiek blogiau tirpsta vandenyje. Kaitinamas kalio persulfatas atpalaiduoja SO_3 ir ozonizuotą deguonį. Persulfatai iš dalies skaidosi jau ir tirpalų virimo temperatūroje:

$$BaS_2O_8 + H_2O = O + BaSO_4 + H_2SO_4.$$

Konc. sieros rūgštis ištirpina persulfatus, sudarydama 0° temperatūroje vadinamąją Caro rūgštį — H_2SO_5, kuri yra dar stipresnis oksidintojas.

Sidabro nitratas išskiria iš konc. tirpalų juodas nuosėdas:

$$2AgNO_3 + (NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O = Ag_2O_2 + 2H_2SO_4 + 2NH_4NO_3.$$

Kalio jodidas redukuoja persulfatus iki sulfatų ir atpalaiduoja jodą:

$$2KJ + H_2S_2O_8 = 2KHSO_4 + J_2.$$

Pastaba. Pridėjus sieros rūgšties reakcija vyksta ryškiau.

Nikelio druskos, pridėjus šarmų, redukuoja persulfatus iki sulfatų ir išskiria aukštesnio valentingumo nikelio oksido nuosėdas. Ši reakcija yra labai būdinga, jos nerodo H_2O_2.

Reakcija su anilinu. Ištirpęs sieros rūgštyje anilinas — $C_6H_5.NH_2$, šildomas su persulfatais, nusidažo žaliai, mėlynai ir pagaliau juodai. Vandenilio peroksidas tokios reakcijos nerodo. Reikalingas čia anilino tirpalas paruošiamas ištirpinus 10 g anilino 100 ml 1% sieros rūgšties. Kai kurie kiti oksidintojai, pvz. chromo rūgštis taip pat duoda šią reakciją.

Reduktoriai redukuoja persulfatus iki sulfatų.

104. MANGANATAS IR PERMANGANATAS

Tų dviejų anionų reakcijos jau išnagrinėtos 41 psk.

105. PALAIDI METALOIDAI

Anglies identifikavimas. Palaida anglis dažnai pažįstama iš to, jog ji sudega, kaitinama liepsnoje ant platinos ar ant porceliano plokštelės. Kai tiriamoji medžiaga sunkiai dega, reikia ją pakaitinti mėgintuvėlyje drauge su kalio chloratu. Jei yra anglies, kaitinamas mišinys pykštelėja arba ima smilkti. Atsipalaiduojančias tokiu atveju dujas tiria pagal 70 psk.

Jei anglis esti karbido pavidalu, pvz. lydiniuose, tad tiriamoji medžiaga tenka kaitinti vamzdyje drauge su švino chromatu — $PbCrO_4$ deguonies srovėje. Reakcijoje pasidarančios dujos leidžiamos per kalcio hidroksido tirpalą $CaCO_3$ nuosėdoms gauti.

Pastaba. Anglis gali likti nepastebėta, nes tirpinant karbidus rūgštyse, gali pasidaryti lakūs angliavandeniliai. Kita vertus, veikiant karbidus arba ir palaidą anglį oksidatoriais, gali visa anglis oksiduotis iki lakaus anglies dioksido.

Palaidas bromas identifikuojamas, ištirpinant jį anglies disulfide.

Palaidas jodas identifikuojamas, ištirpinant jį anglies disulfide, chloroforme, arba reakcija su krakmolu (94 psk.).

Palaidas chloras identifikuojamas reakcijomis su jodidais, bromidais ir indigo (92, 93, ir 94 psk.) ir reakcija su metaliniu gyvsidabriu (duoda baltą Hg_2Cl_2).

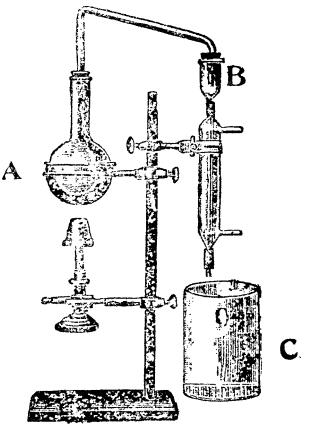
Palaidas fosforas identifikuojamas pagal 82 psk. suoksidinus jį azoto rūgštimi iki fosforo rūgšties.

Mičerlicho reakcija. Tąja reakcija naudojamasi baltajam, atseit, nuodingajam fosforui aptikti. Ji remiasi tuo, kad baltasis fosforas susitikęs su drėgnu oru ima švitėti. Reakcija atliekama 24 pav. pavaizduotam aparate. Tiriamoji medžiaga (paprastai, maisto medžiagų likučiai arba lavono organų dalys) smulkiai supiaustoma, sudedama į litrinę kolbą A ir pridedama tiek vandens, kad pasidarytų skysta košė. Paskui maišoma ir dedama vynuogių rūgšties iki silpnai rūgščios reakcijos, kad būtų sujungtas palaidas amoniakas. Surenkamas aparatas, kaip 25 pav. pavaizduota ir destiliuojama tamsioje patalpoje. Lekiantieji fosforo garai ima švitėti šaldytuve ties B. Kai yra daug fosforo, jisai susirenka nedidelių gabaliukų pavidalu priimtuve C.

Pastabos. Švitėjimas lengvai pastebimas jau nuo kelių mg fosforo. Švitėjimo reakciją rodo ne tik palaidas, baltasis fosforas, bet ir fosforo sulfidas — P_4S_3, vartojamas degtukams gaminti.

Švitėjimą sulaiko amoniakas, sieros vandenilis, alkoholio, eterinių aliejų, ir nesočiųjų angliavandenilių garai.

Palaida siera pažįstama iš to, kad dega melsva liepsna ir degdama atpalaiduoja aštraus kvapo SO_2 dujas. Siera kaitinama vamzdelyje duoda geltono sublimato, o sulydyta su soda, virsta natrio sulfidu ir tuomet rodo kepenų reakciją (28 psk.). Stiprūs oksidatoriai paverčia sierą sieros rūgštimi. Sausa siera tirpsta anglies disulfide ir benzole.



25 pav. Mičerlicho aparatas

Silicio identifikavimas. Oksidatoriai paverčia silicį silicio rūgštimi, kuri identifikuojama pagal 85 psk. aprašymą. Geležies ir vario siliciduose bei karborunde — SiC tenka silicis pirmiau oksiduoti, lydant nikelio ar platinos tiglyje su natrio ar kalio šarmais arba su natrio ir kalio karbonatų mišiniu:

$$SiC + 4KOH + 2H_2O = 4H_2 + K_2SiO_3 + K_2CO_3;$$
$$SiC + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + 2C.$$

Veikiant druskos rūgštimi metalų lydinius su siliciu, gali pasidaryti lakūs silanai ir tuo būdu galima netekti viso silicio.

106. VANDENILIO PEROKSIDAS

Bevandenis H_2O_2 yra nepatvarus junginys. Vandeniniai jo tirpalai taip pat lengvai susiskaido, jei tik bus paliesti purtniosios platinos, mangano dioksido arba kokio nors šiurkštaus paviršiaus kaip anglies, stiklo miltelių ir panašiai. Vandenilio peroksidas skaidosi pagal schemą:

$$H_2O_2 = 2H + O_2,$$

ir tučtuojau:

$$2H + H_2O_2 = 2H_2O.$$

Vandenilio peroksidas yra patvaresnis rūgščiame negu šarminiame tirpale. Tatai yra labai silpna rūgštis ir vandeniniame tirpale truputį disocijuoja į H^+ ir HO_2^- ionus. Rūgščiame tirpale vandenilio peroksidas pasireiškia dažniausiai kaip oksidatorius.

Kalio permanganatas rūgščiame tirpale netenka spalvos

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2.$$

Neutraliame tirpale pasidaro MnO_2 ir atsipalaiduoja deguonies.

Titano sulfatas, paveiktas vandenilio peroksido, duoda nudažymą nuo geltonos iki geltonai oranžinės spalvos:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O_2 + 3H_2O = TiO_3 . 2H_2O + 2H_2SO_4.$$

Tai reakcijai tinka 2% titano sulfato tirpalas, parūgštintas sieros rūgštimi.

Kalio jodidas parūgštintame tirpale atpalaiduoja jodą:

$$H_2O_2 + 2KJ + 2CH_3COOH = J_2 + 2H_2O + 2CH_3COOK.$$

Chromo rūgšties reakcija. Suleidžiamas sieros rūgštimi parūgštintas chromato tirpalas su eteriu ir pridedama tiriamojo skystimo. Esant H_2O_2, eterio sluoksnis pamėlynuoja (žr. 43 psk.).

107. ANGLIES DISULFIDAS

CS_2 yra bespalvis, vandenyje netirpus skystis. Su alkoholiu, eteriu ir benzolu jisai maišosi bet kuriuose santykiuose. Grynas anglies disulfidas turi malonų eterinį kvapą, bet veikiamas šviesos pamažu skaidosi, nusidažo geltonai ir įgyja labai nemalonų kvapą. CS_2 yra lakus, jo nuodingi garai lengvai dega:

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2.$$

Anglies disulfidas gali prijungti įvairias šarminės prigimties medžiagas ir virsti anionais, gaminančiais spalvotas druskas. Tuo būdu anglies disulfidas su alkoholiatais duoda ksantogenato joną:

$$CS_2 + C_2H_5O^- = CS_2OC_2H_5^-,$$

duodančių su sunkiaisiais metalais amoniakiniuose ir acto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose nuosėdų.

Anglies disulfidas laikomas ilgesnį laiką uždarame inde konc. amoniako tirpale virsta geltonu amonio tritiokarbonatu:

$$CS_2 + NH_4^+ \rightarrow HS^- + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2CS_3.$$

Tritiokarbonato ionas CS_3^{--} su daugelio sunkiųjų metalų ionais duoda būdingų nusidažymų arba nuosėdų.

Reakcija su trietilfosfinu. Eterinis trietilfosfino tirpalas, sumaišytas su anglies disulfidu, duoda raudonas, kristalines nuosėdas:

$$P(C_2H_5)_3 + CS_2 = P(C_2H_5)_3 . CS_2.$$

Toji reakcija yra labai jautri ir būdinga.

VIII. ANIONŲ ANALIZĖS EIGA

108. ANIONŲ ANALIZINĖS GRUPĖS

Kokybinėje analizėje visų dažniausiai pasitaiko šie anionai:

acetatas — CH_3COO^-	arsenatas — AsO_4^{---}	azidas — N_3^-
cianidas — CN^-	arsenitas — AsO_2^-	chloridas — Cl^-
formiatas — $HCOO^-$	boratas — BO_2^-	bromidas — Br^-
hipochloritas — ClO^-	chromatas — CrO_4^{--}	geležies (II) heksacianidas — $Fe(CN)_6^{----}$
karbonatas — CO_3^{--}	citratas — $C_6H_5O_7^{---}$	geležies (III) heksacianidas — $Fe(CN)_6^{---}$
nitritas — NO_2^-	fluoridas — F^-	
sulfidas — S^{--}	fosfatas — PO_4^{---}	
sulfitas — SO_3^{--}	fosfitas — PHO_3^{--}	jodidas — J^-
tiosulfatas — $S_2O_3^{--}$	hipofosfatas — $P_2O_6^{----}$	rodanidas — CNS^-
	oksalatas — $C_2O_4^{--}$	
	perjodatas — JO_4^-	
	silicio heksalfluoridas — SiF_6^{--}	
	silikatas — SiO_3^{--}	
	sulfatas — SO_4^{--}	
	tartaratas — $C_4H_4O_6^{--}$	

chloratas — ClO_3^-	manganatas — MnO_4^{--}	palaidi metaloidai
jodatas — JO_3^-	permanganatas — MnO_4^-	(C, B, Cl_2, F_2, J, S, Si),
nitratas — NO_3^-	persulfatas — $S_2O_8^{--}$	anglies disulfidas — CS_2,
perchloratas — ClO_4^-		vanadilio peroksidas — H_2O_2.

Sisteminant anionų analizę, visi anionai suskirstomi į atitinkamas analizines grupes. Anionų suskirstymas į grupes daromas remiantis kai kuriais, daugiau ar mažiau, bendrais jų savumais. Anionų grupavimas nėra toks griežtas kaip kationų, todėl ir yra nevienodai atliekamas. Dažniausiai anionai skirstomi į penkias analizines grupes.

Pirmosios grupės anionai pasižymi atitinkamų rūgščių lakumu, arba jų nepatvarumu. Tai grupei priskiriama šie anionai: CH_3COO^-, CN^-, $HCOO^-$, ClO^-, CO_3^{--}, NO_2^-, S^{--}, SO_3^{--} ir $S_2O_3^{--}$.

Antrosios grupės anionai gamina netirpias bario ir kalcio druskas. Šią grupę sudaro šie anionai: AsO_4^{---}, AsO_2^-, BO_2^-, CrO_4^{--}, $C_6H_5O_7^{---}$, F^-, PO_4^{---}, PHO_3^{--}, $P_2O_6^{----}$, $C_2O_4^{--}$, JO_4^-, SiF_6^{--}, SiO_3^{--}, SO_4^{--} ir $C_4H_4O_6^{--}$.

Trečiosios grupės anionų sidabro druskos netirpsta vandenyje. Tai grupei priskiriami šie anionai: N_3^-, Cl^-, Br^-, $Fe(CN)_6^{---}$, $Fe(CN)_6^{----}$, J^- ir CNS^-.

Ketvirtosios grupės anionų bario, kalcio ir sidabro druskos tirpsta vandeny. Šią grupę sudaro šie anionai: ClO_3^-, JO_3^-, NO_3^- ir ClO_4^-.

Penktosios grupės anionai yra geri oksidatoriai. Šiai grupei priklauso tokie anionai: MnO_4^-, MnO_4^{--} ir $S_2O_8^{--}$.

Prie anionų nagrinėjami aukščiau išvardyti palaidi metaloidai ir kai kurie junginiai sudaro atskirą grupę.

Anionų ir rūgščių suskirstymas į grupes toli gražu neturi čia tokios didelės reikšmės, kaip kationų analizėje, nes anionų grupės analizės eigoj neatskiriamos viena nuo kitos. Be to, kai kurie anionai gali būti priskirti prie dviejų ir net prie trijų grupių iš karto, pvz. CrO_4^{--} ir $Cr_2O_7^{--}$ galima priskirti prie II, III ir V grupių. Sisteminga anionų analizės eiga retai kada teatliekama. Įvairioms anionų bei rūgščių kombinacijoms esant, tenka taikyti įvairūs jų identifikavimo metodai. Aplamai, anionų analizėje yra žymiai daugiau laisvės analitikui, negu tiriant katonus.

109. TIRIAMOSIOS MEDŽIAGOS PARUOŠIMAS ANIONŲ ANALIZEI

Anionus, lygiai kaip ir katonus, galima identifikuoti, paprastai, tik tuomet, kai jie esti tirpale. Todėl tiriamąją medžiagą paruošiant anionų analizei, stengiamasi visų pirmą ją ištirpinti, o turint netirpią medžiagą, reikia ją suardyti, t. y. paversti tirpia.

Kadangi kai kurie kationai, ypač sunkiųjų metalų, kliudo anionų analizei, tai ir turint analizuojamos medžiagos tirpalą, ne visuomet galima identifikuoti anionus, bet reikia pirmiau pašalinti sunkiuosius metalus. Tuo būdu tiriamosios medžiagos paruošimas analizei siekia dviejų tikslų, būtent: ištirpinti analizuojamą medžiagą ir pašalinti kenksmingus kationus. Labai dažnai netirpios medžiagos suardymas ir sunkiųjų metalų pašalinimas sujungiamas į vieną operaciją. Tatai atliekama virinant tiriamąją medžiagą su soda. Tos operacijos metu suardoma tiriamoji medžiaga, anionai pereina į tirpalą natrio druskų pavidalu, o sunkieji metalai nusėda karbonatų, hidroksidų ir oksidų pavidalu. Dėl tos tatai priežasties virinimas su soda yra viena svarbiausių operacijų tiriamosios medžiagos paruošime anionų analizei.

Beveik visada anionai ir kationai identifikuojami atskirose tiriamosios medžiagos dalyse. Anionų analizė esti, paprastai, atliekama po kationų analizės, kurios metu paaiškėja daugelio anionų buvimas ar nebuvimas tiriamoje medžiagoje. Tuo būdu kationų analizė duoda nurodymų ir dėl tiriamosios medžiagos paruošimo anionų analizei, nes tasai paruošimas priklauso nuo medžiagos sudėties.

Kad būtų išvengta pašalinių reakcijų, stengiamasi imti anionų analizei neutralius tirpalus. Kadangi anionų analizė, lygiai kaip ir patsai medžiagos paruošimas analizei, priklauso ne tik nuo esančių medžiagoje anionų, bet ir nuo kationų, tai gaunami įvairūs atvejai, būtent: tiriamoje medžiagoje nėra sunkiųjų metalų arba yra sunkiųjų metalų. Be to, ir esant ir nesant sunkiųjų metalų, medžiaga gali ištirpti arba neištirpti vandenyje ar rūgštyse.

Jei, nesant sunkiųjų metalų, medžiaga ištirpsta vandenyje, o tirpalas rodo šarminę reakciją, tai tiriamoje medžiagoje gali būti šarminių metalų karbonatai, cianidai, nitritai, boratai, normalūs fosfatai, sulfidai, silikatai, palaidi šarmai ir kai kurios kitos druskos. Tokiu atveju tirpalą padalija į dvi dali. Vieną dalį neutralina acto, kitą — azoto rūgštimi ir analizuoja.

Kai tirpalas rodo rūgščią reakciją, tai gali būti palaidų rūgščių ir hidrodruskių. Tokiu atveju tirpalą neutralina soda ir analizuoja.

Kai tirpalas rodo neutralią reakciją, jį iš karto ima analizei.

Jei, nesant sunkiųjų metalų, medžiaga neištirpsta ar labai sunkiai tetirpsta vandeny, bet ištirpsta praskiestose rūgštyse, tai gali būti III ir IV grupių anionai. Tokiu atveju medžiagą apipila sodos tirpalu, pavirina ir filtruoja. Filtrate esti visi anionai natrio druskų pavidalu. Filtratą neutralina azoto rūgštimi ir analizuoja.

Jei, nesant sunkiųjų metalų, medžiaga neištirpsta nei vandenyje, nei prask. rūgštyse, tai gali būti $BaSO_4$, $SrSO_4$, ($CaSO_4$), CaF_2 ir silikatai, kuriuose gali būti fosfatų, boratų, sulfatų, fluoridų ir chloridų. Medžiagą sulydo platinos tiglyje su soda (žr. 57 psk.), ekstrahuoja vandeniu ir filtruoja, arba ilgai virina konc. sodos tirpale ir filtruoja. Vieną filtrato dalį neutralina acto, o kitą — azoto rūgštimi ir analizuoja.

Kai tiriamoji medžiaga iš dalies tirpsta vandenyje ir iš dalies rūgštyse, tai pirmiau ekstrahuoja vandeniu, liekanas sulydo arba virina su soda ir nufiltruoja. Gautus tirpalus neutralina ir atskirai analizuoja.

Jei, esant sunkiųjų metalų, medžiaga ištirpsta vandenyje arba prask. rūgštyse ir neturi nelakių organinių medžiagų, t. y. kaitinant vamzdelyje nesuanglėja, tai tiriamąją medžiagą paruošia analizei virindami su soda.

Kai yra nelakių organinių medžiagų (kaitinant suanglėja), daro taip: silpnai parūgštintą tirpalą veikia sieros vandeniliu, filtruoja, pašarmina amoniaku ir vėl filtruoja (atskiria metalų sulfidus ir hidroksidus); paskui parūgština acto rūgštimi, išgarina iki mažo tūrio ir nufiltruoja išsiskyrusią sierą; po to prideda kieto kalio karbonato ir, pasidarius nuosėdų, nufiltruoja, parūgština acto rūgštimi, pamaišo ir nufiltruoja eventualiai išsiskyrusį kalio tartaratą, o filtratą analizuoja.

Pastabos. Sunkiųjų metalų atskyrimas sieros vandeniliu ir amoniaku yra, palyginti, ilga ir nepatogi operacija, kurios

vietoje dažnai tenkinamasi virinimu su soda. Sodos tirpalo reikia čia imti nedidelį perteklių, nes didesnis perteklius konc. sodos tirpalo nusodina n e v i s u s sunkiuosius metalus.

Jei, esant sunkiųjų metalų, medžiaga neištirpsta stipriose rūgštyse, tai gali būti bario, stroncio, kalcio ir švino sulfatai, kalcio fluoridas, sidabro halogenidai ir cianidas, silikatai ir kompleksiniai geležies cianidai. Šiuo atveju taip pat pakanka ilgesnį laiką virinti sodos tirpale, neutralinti filtratą ir analizuoti. Sidabro junginius galima redukuoti cinku su sieros rūgštimi kaip 29 psk. aprašyta.

Virinimas su soda. Patsai virinimas atliekamas su 0,1—0,3 g sausos tiriamosios medžiagos arba atitinkamu tirpalo kiekiu. Medžiaga apipilama sočiu sodos tirpalu ir virinama dideliame, laikrodžio stiklu uždengtame, porceliano tiglyje arba lėkštėje. Nugaruojantis vanduo papildomas, kad nesikristalintų natrio karbonatas. Virinama 10—30 min., nufiltruojama ir liekanos perplaunamos vandeniu.

Filtrate esti anionų natrio druskos, o nuosėdose — sodos nesuardyta medžiaga, metalų karbonatai, oksidai ir hidroksidai bei natrio stibiatas. Mišinys perfiltruojamas ir atskiros filtrato dalys neutralinamos sieros, acto arba azoto rūgštimis ir imamos atskiriems anionams identifikuoti. Suprantama, kad anglies rūgšties (karbonatai) ieškoma prieš virinimą. Nufiltruotos nuosėdos, esant reikalui, suardomos ir jų anionai ieškomi atskirai.

Pastabos. Virinant su soda, gali susidaryti tam tikrų komplikacijų, sakysime: gali pranykti vienos rūšies anionai ir atsirasti kitos rūšies anionų. Pavyzdžiui, iš hipochlorito pasidaro chlorido ir chlorato, iš silicio heksafluorido pasidaro silikato ir fluorido, iš palaidos sieros pasidaro tiosulfato ir sulfido, iš sulfito pasidaro sulfato (veikiant oro deguoniui).

Kai tiriamojoje medžiagoje yra oksidintojų, tai sulfidai, sulfitai, nitritai, jodidai, geležies (II) heksacianidai, arsenitai ir t. t. tampa suoksiduoti. Kitą vertus, esant reduktorių, chromatai, geležies (III) heksacianidai, permanganatai ir t. t. tampa redukuoti.

Veikiant sodai gali pasidaryti tirpių cinkatų bei aliuminatų, kompleksinių cianidų, tartaratų ir kitų junginių. Dėl tos priežasties, rūgštinant sodos tirpalą, gali susiardyti kompleksai ir išsiskirti nuosėdų (metalų hidroksidai). Nuosėdas reikia nufiltruoti ir išmesti.

110. PARUOŠIAMASIS ANIONŲ IŠTYRIMAS

Bendrieji nurodymai. Anionų analizei paruoštą tirpalą neutralizuoja ir bando kalio permanganatu, sidabro nitratu ir bario chloridu, nes tie reagentai duoda gana plačių nurodymų tiek apie atskirų ionų, tiek apie jų grupių buvimą tiriamajame tirpale.

Kalio permanganato veikimas. Nedidelį neutralaus tiriamojo tirpalo kiekį praskiedžia iki 5 ml, prideda 0,5 ml 3-N sieros rūgšties ir 2 lašu 0,1-N kalio permanganato. Jei tokiam šaltam mišiniui pastovėjus 5 minutes, permanganato spalva pranyksta, tai tirpale gali būti arsenito, bromido, geležies (II) heksacianido, jodido, nitrito, sulfido, sulfito, rodanido, tiosulfato, oksalato ir tartarato.

Sidabro nitrato veikimas. Į neutralų ar neutralintą tirpalą prideda sidabro nitrato perteklių. Čia galimi įvairūs atvejai.

1. N u o s ė d ų n e p a s i d a r o. Tatai reiškia nesant chlorido, bromido, jodido, rodanido, geležies (II) ir (III) heksacianidų, cianido, hipochlorito, karbonato, oksalato, jodato, borato, tartarato, citrato, molibdato, orto, meta, hipo ir pirofosfato, hipofosfito, tiosulfato, chromato ir sulfito.

2. N u o s ė d ų p a s i d a r o ir jos neištirpsta dedant daugiau vandens. Tatai reiškia, kad (1) atveju išvardyti ionai (visi ar dalis) yra tirpale. Nuosėdas apipila prask. azoto rūgštimi ir pašildo.

a) N u o s ė d o s i š t i r p s t a. Tatai reiškia, kad gali būti sulfitų, fosfitų, karbonatų, oksalatų, jodatų, boratų, molibdatų, tartaratų, citratų, orto, meta ir pirofosfatų, arsenatų, arsenitų, tiosulfatų, chromatų, perjodatų ir hipofosfitų.

b) Nuosėdos neištirpsta. Tatai reiškia, kad gali būti halogenidų, geležies (II) ir (III) heksacianidų, rodanidų ir hipochloritų. Nuosėdas nufiltruoja ir į filtrato paviršių atsargiai pila prask. amoniaką. Atsiranda spalvotas drumstumas:

geltonas — Ag_3AsO_3, Ag_3PO_4,

raudonas — Ag_2CrO_4,

rudas — Ag_3AsO_4,

baltas — esant SO_2, $H_2C_2O_4$, $H_6C_4O_6$, HPO_3, $H_4P_2O_7$.

Bario chlorido veikimas. Neutralus arba neutralintas tirpalas veikiamas bario chlorido pertekliumi. Čia gaunami du atvejai.

1. Nuosėdų nepasidaro. Tatai reiškia, kad tiriamajame tirpale nėra fosfitų, sulfitų, karbonatų, oksalatų, jodatų, boratų, molibdatų, tartaratų, citratų, orto-, meta- ir pirofosfatų, arsenatų, tiosulfatų, chromatų, perjodatų, hipofosfitų, sulfatų, fluoridų ir silicio heksafluoridų.

2. Nuosėdų pasidaro. Parūgštinama druskos rūgštimi ir pašildoma.

a) Nuosėdos ištirpsta. Tatai reiškia, kad nėra sulfato ir fluorido.

b) Nuosėdos neištirpsta. Tatai rodo, kad esama sulfato, fluorido ar silicio heksafluorido.

111. PIRMOJI ANIONŲ GRUPĖ

Bet kuriam pirmosios grupės anionui aptikti reikia pirmon galvon atsižvelgti į tai, kurių dar anionų yra drauge. Aplamai, ištyrimo eiga daug priklauso nuo to, kokios anionų kombinacijos yra tiriamoje medžiagoje, nes vienu atveju vienus, o kitu — kitus anionus reikia atskirti ir tik paskui juos identifikuoti.

Acetato identifikavmas. Acetatui identifikuoti naudojamasi 67 psk. aprašytomis kakodilo, sieros rūgšties, esterio ir geležies (III) chlorido reakcijomis.

Atliekant geležies (III) chlorido reakciją, reikia turėti galvoje, kad tiriamas tirpalas turi būti rūgštus ir kad reagento būtų ne daug paimta. Be to, čia šiek tiek kliudo oksalatai, tartaratai, fosfatai, jodidai ir net sulfatai.

Trivalentė geležis oksiduoja jodidus iki palaido jodo, kuris nudažo tirpalą raudonai rusva spalva.

Šildant sulfato ir geležies (III) chlorido mišinį, pasidaro geležies oksisulfato nuosėdų, kurios yra šiek tiek panašios į geležies oksiacetato nuosėdas.

Norint pažinti acto rūgštį iš kvapo, galima konc. sieros rūgšties vietoj pavartoti sausas kalio hidrosulfatas — $KHSO_4$. Trinant su juo sausą tiriamąją medžiagą, atsiranda acto rūgšties kvapas.

Atliekant esterio reakciją, reikia turėti sausa medžiaga, bet ne tirpalas.

Esant nitritų, gali atsipalaiduoti NO_2, kuris kliudo pažinti acto rūgštį iš kvapo. Nitritinė rūgštis pašalinama metilnitrito reakcija, aprašyta 72 psk.

Kai tiriamajame tirpale yra sulfidų, sulfitų, tiosulfatų, rodanidų ir hipochloritų, tai visų pirmą reikia acto rūgštis atskirti ir tik po to identifikuoti. Atskiriant acto rūgštį, imami jos neutralūs ar silpnai šarminiai karšti tirpalai, suleidžiami su konc. švino ir cinko nitratų tirpalais, dedant reagentų mažomis porcijomis, bet pakankamus kiekius. Mišinys filtruojamas ir suleidžiamas su 2-N sieros rūgštimi. Esant cianido ir rodanido, pridedama dar ir HgO, nes gyvsidabrio (II) cianidas nesusiardo nuo sieros rūgšties. Dabar visą mišinį perkelia į destiliacijos kolbutę, pritaiso šaldytuvą ir nudestiliuoja $^2/_3$ viso skystimo (26 pav.).

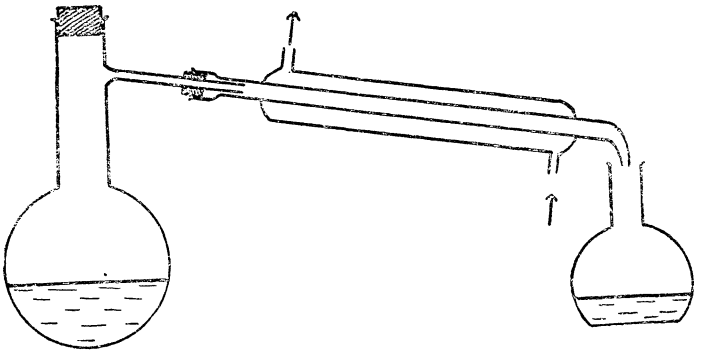
Jei destiliatas būtų neutralus, tatai rodytų acto rūgšties nesant. Jei destiliatas rūgštus, neutralina jį šarmais, išgarina sausai ant vandens vonios ir gautą sausą masę pavartoja reakcijoms su geležies (III) chloridu arba kalio hidrosulfatu.

Cianido identifikavimas. Cianidai identifikuojami 68 psk. aprašytomis sidabro nitrato, Berlyno mėlio, rodanido ir vario sulfido reakcijomis.

Atliekant reakciją su sidabro nitratu, reikia reagentas gerai parūgštinti azoto rūgštimi, kad nekliudytų sulfitai ir karbonatai.

Norint atskirti cianidas nuo tiosulfato, reikia nusodinti cianidas, pridedant prie neutralaus tiriamojo tirpalo šalto cinko chlorido tirpalo.

Kai reikia aptikti cianidas esant drauge halogenidų, rodanidų ir kompleksinių cianidų, tenka nudestiliuoti ciano vandenilis. Tuo tikslu į tiriamąją medžiagą (neutralią ar šarminę) dedama 2-N acto rūgšties ir atsargiai nudestiliuojama, pasinaudojant 25 pav. pavaizduotu aparatu.



26 pav. Destiliavimas

Hipochlorito identifikavimas. Hipochloritai identifikuojami 69 psk. aprašytomis mangano chlorido, kalio jodido, metalinio gyvsidabrio ar indigo reakcijomis.

Esant hipochloritams drauge su HNO_3, $HClO_3$, $HMnO_4$ ir kitais oksidatoriais, tenka pasinaudoti hipochlorito lakumu ir jį nudestiliuoti, pridėjus prie neutralaus tirpalo 2-N acto rūgšties (25 pav.).

Karbonato identifikavimas. Karbonatams identifikuoti naudojamasi 70 psk. aprašyta reakcija su kalcio ar bario hidroksidu.

Kai tiriamojoje medžiagoje yra daug sulfitų ar tiosulfatų, tai gali atsipalaiduoti SO_2. Tam išvengti į tiriamąją medžiagą be rūgšties dedama dar ir CrO_3, kuris oksiduoja sieros dioksidą.

Nitrito identifikavimas. Nitritams identifikuoti naudojamasi kalio jodido reakcija, aprašyta 72 psk. Toji reakcija tinka

tik tuomet, kai tiriamajame tirpale nėra azoto, chromo rūgšties bei kitų oksidintojų. Sieros rūgštis taip pat atpalaiduoja jodą iš jodidų.

Atliekant Griso ar neutralios raudos reakcijas, reikia suardyti hipochloritus. Tuo tikslu į šarminį tiriamąjį tirpalą lašinamas mangano sulfato tirpalas ir šildoma, kol ima darytis nebe tamsios, bet šviesios spalvos nuosėdos. Po 5 min. nufiltruojama. Filtratas esti atpalaiduotas nuo hipochloritų.

Sulfido identifikavimas. Sulfidai identifikuojami 73 psk. aprašytais švino acetato popierėlio, natrio azido, natrio nitroprusido ir metileno mėlio reakcijomis.

Turint rūgštyje netirpų sulfidą, jisai sulydomas su soda, sulydyta masė veikiama vandeniu natrio sulfidui ekstrahuoti. Vandeniniame ekstrakte identifikuojamas sulfidas vienu iš aprašytų būdų.

Sulfito identifikavimas. Sulfitams identifikuoti tinka 74 psk. aprašytos reakcijos.

Kai drauge su sulfitais esti sulfidų, o ypač tiosulfatų, tenka naudotis tik formaldehido ar gyvsidabrio dichlorido reakcijomis arba atskirti juos vienus nuo kitų (žr. 73 psk.).

Tiosulfato identifikavimas. Tiosulfatai identifikuojami 75 psk. aprašyta rūgščių veikimo reakcija. Polisulfidai čia gali taip pat išskirti sieros, todėl jie atskiriami cinko druskomis (žr. 73 psk.).

Esant tirpale dar ir arsenito, pasidaro pentationato:

$$5S_2O_3^{--} + 6H^+ = 2S_5O_6^{--} + 3H_2O.$$

Pentationatas išskiria palaidos sieros tik aukštesnėje temperatūroje. Čia išsiskiria arseno (III) sulfido ir sieros mišinys.

Sulfido, sulfito ir tiosulfato mišinio analizė. Iš pradžių atskiriamas sulfidas (polisulfidas), nusodinant cinko druskomis (73 psk.).

N u o s ė d o s e esti cinko sulfidas bei polisulfidas.

F i l t r a t e esti sulfitas ir tiosulfatas.

Nuosėdos tiriamos pagal 73 psk. aprašytas reakcijas. Į filtratą dedama stroncio nitrato tirpalo perteklius ir mišinys

palaikomas 12 val. Išsiskyrusias $SrSO_3$ nuosėdas filtruoja ir perplauna šaltu vandeniu (filtratas A).

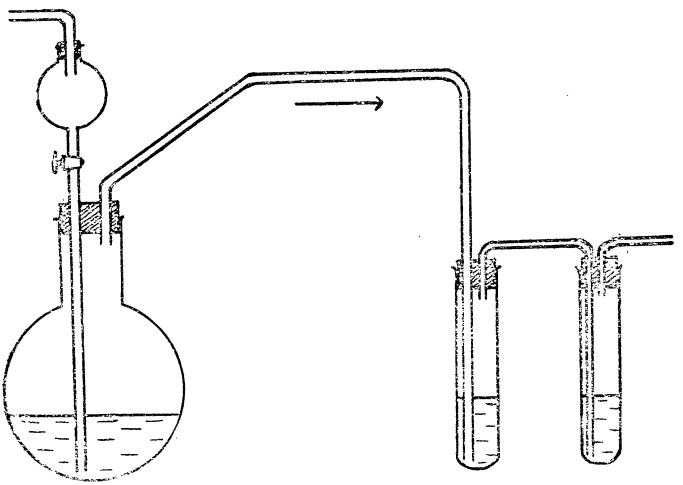
Nuosėdas ištirpina šaltoje 0,1-N druskos rūgštyje ir į gautą tirpalą deda KJ . J_2 tirpalo. Pranykstanti jodo spalva rodo sulfitą. Pridėjus jodo tirpalo perteklių, visas sulfitas suoksiduojamas iki sulfato ir išsiskiria $SrSO_4$ baltos nuosėdos.

Filtratą (A) parūgština druskos rūgštimi. Išsiskyrusios sieros nuosėdos rodo esant tiosulfatą.

Pastaba. Sulfitą galima pažinti šalia sulfido ir tiosulfato gyvsidabrio (II) chlorido reakcija (74 psk.), reikia tik pridėti reagento perteklių ir gerai suplakus nufiltruoti. Filtratą užvirinus, esant sulfito, atsiranda baltų nuosėdų.

112. PIRMOSIOS GRUPĖS ANALIZĖ KARAOGLANOVO METODU

Tasai metodas remiasi visų pirma skirtingu rūgščių lakumu. Lakioms rūgštims destiliuoti aparatas pavaizduotas 27 pav. Mažoje kolbutėje suleidžia neutralų ar šarminį tiriamąjį tirpalą su 2-N acto rūgštimi ir pučia per mišinį deguonį, azotą ar gerai nuo CO_2 išvalytą orą (indiferentines dujas). Pučiamos dujos, išėjusios iš kolbutės, praleidžiamos per eilę mėgintuvėlių su įvairiais reagentais rūgštims sugaudyti, būtent: ciano vandeniliui — azoto



27 pav. Lakių rūgščių destiliavimas

rūgštimi parūgštintas sidabro nitrato tirpalas; sieros vandeniliui — švino acetato tirpalas; sieros dioksidui — praskiesto jodo ir krakmolo mišinys; hipochloritui — indigo tirpalas; anglies dioksidui — kalcio hidroksido tirpalas ir t. t.

Šiose sąlygose iš kolbutės lekia: HCN, H_2S, H_2SO_3 (SO_2), HNO_2, HClO ir H_2CO_3(CO_2).

Tiosulfatai išskiria sieros nuosėdas ir atpalaiduoja SO_2 dujas tik koncentruotuose tirpaluose.

$H_3Fe(CN)_6$ ir $H_4Fe(CN)_6$ susiskaido acto rūgšties tirpale ir atpalaiduoja HCN tik ilgesniam laikui praslinkus.

Visos kitos rūgštys tose sąlygose, praktiškai imant, yra nelakios.

Karaoglanovo metodo pritaikymo būdas taip pat priklauso nuo rūgščių įvairių kombinacijų. Tatai paaiškina žemiau paduoti įvairūs pavyzdžiai.

Sulfido, sulfito ir tiosulfato mišinys. Sulfidas atskiriamas cinko chlorido tirpalo perteklium (žr. 73 psk.). Nufiltruotos cinko sulfido nuosėdos perkeliamos į kolbutę, apipilamos 2-N acto rūgštimi, prijungiamas mėgintuvėlis su prask. švino acetato tirpalu ir pučiamos indiferentinės dujos. Jei yra sulfido, švino acetato tirpalas pajuosta.

Atpalaiduotą nuo sulfido tirpalą (cinko sulfido filtratą) praskiedžia vandeniu tiek, kad nuo 2-N acto rūgšties nebesidarytų nuosėdos (sieros), supila į kolbutę, prijungia mėgintuvėlį su jodo ir krakmolo mišiniu ir pučia indiferentinių dujų srovę. Jei kolbutėje buvo sulfito, pranyksta jodo krakmolo mėlyna spalva.

Tiosulfatui identifikuoti išpila iš kolbutės dalį skaidraus tirpalo ir prideda konc. sieros rūgšties. Tiosulfato esant, atsiranda palaidos sieros nuosėdų.

Nitritai mišinyje su nitratais ir chloratais. Neutralus ar šarminis tirpalas supilamas į kolbutę, pridedama 2-N acto rūgšties ir tuoj prijungiamas mėgintuvėlis su neutralios raudos tirpalu. Pučiant indiferentines dujas, esant nitritų, mėgintuvėlyje atsiranda ryški mėlyna spalva.

Hipochloritai su chloratais, permanganatais ir nitratais. Neutralus ar šarmingas tiriamasis tirpalas supilamas į kolbutę, pridedama 2-N acto rūgšties, tuojau prijungiamas mėgintuvėlis su indigo tirpalu ir pučiamos indiferentinės dujos. Esant hipochloritų, indigo spalva išblunka.

Cianidai su chloridais, bromidais, $Fe(CN)_6^{---}$ ir $Fe(CN)_6^{----}$. Neutralus ar šarminis tiriamasis tirpalas pilamas į kolbutę, pridedama 2-N acto rūgšties, prijungiamas mėgintuvėlis su parūgštintu azoto rūgštimi sidabro nitrato tirpalu ir pučiamos indiferentinės dujos. Esant cianidų, t u o j a u atsiranda mėgintuvėlyje baltų nuosėdų. Chloridai, bromidai ir kompleksiniai cianidai padaro nuosėdų t i k p e r i l g e s n į laiką.

Cianido ir sulfito mišinys. Neutralus ar šarminis tirpalas supilamas į kolbutę, pridedama 2-N acto rūgšties ir prijungiami du mėgintuvėliai. Pirmame mėgintuvėlyje turi būti azoto rūgštimi parūgštintas sidabro nitrato

tirpalas, o antrame — jodo ir krakmolo tirpalų mišinys. Pučiant dujas, pirmajame mėgintuvėlyje pasidaro nuo cianidų baltų nuosėdų, o antrajame, esant sulfito, nublunka krakmolo ir jodo mišinio spalva.

Cianido ir sulfido mišinys. Čia taip pat prijungia du mėgintuvėliu. Į pirmą mėgintuvėlį deda acto rūgštimi parūgštintą švino acetato tirpalą, o į antrą — azoto rūgštimi parūgštintą sidabro nitrato tirpalą. Pirmojo mėgintuvėlio tirpalas pajuosta nuo sulfidų, o antrame — išsiskiria baltų nuosėdų nuo cianido.

Cianido, sulfito ir karbonato mišinys. Čia reikia prijungti 4 mėgintuvėlius. Į pirmą mėgintuvėlį deda azoto rūgštimi parūgštintą sidabro nitrato tirpalą HCN sulaikyti, į antrą mėgintuvėlį deda labai praskiestą jodo ir krakmolo mišinio tirpalą sulfitui identifikuoti, į trečią — konc. KJ . J_2 tirpalą visam SO_2 sulaikyti ir į ketvirtą — kalcio arba bario hidroksido tirpalą CO_2 identifikuoti.

Cianido, sulfido, sulfito, tiosulfato ir karbonato mišinys. Neutralų tiriamąjį tirpalą veikia cinko chlorido tirpalu. Į nuosėdas eina cianidas, sulfidas ir karbonatas, o tirpale lieka sulfitas ir tiosulfatas.

Nuosėdas tiria prijungę prie kolbutės tris mėgintuvėlius: pirmą — su acto rūgštimi parūgštintu švino acetato tirpalu sieros vandeniliui sulaikyti; antrą — su parūgštintu azoto rūgštimi sidabro nitrato tirpalu ciano vandeniliui sulaikyti; trečią — su kalcio ar bario hidroksido tirpalu — anglies dioksidui sulaikyti.

Tirpale identifikuojama tiosulfatas ir sulfitas anksčiau tame pat poskyryje aprašytu būdu.

Pastaba. Aprašyti cianidui ir sulfidui identifikuoti būdai tinka tik rūgštyse tirpiems junginiams. Analizuojant rūgštyse netirpius sulfidus ar cianidus, reikia juos pirma sulydyti su soda, ekstrahuoti vandeniu ir vandeniniam ekstrakte identifikuoti rūpimus ionus.

113. TREČIOJI ANIONŲ GRUPĖ

Chloridams identifikuoti naudojamasi 92 psk. aprašytomis reakcijomis. Reikia turėti galvoje, kad sidabro nitrato reakcijai kliudo geležies (III) heksacianidas, kurio sidabro druska tirpsta amoniake, lygiai taip pat kaip AgCl. Arsenito ir geležies (II) heksacianido reakcijoms kliudo heksacianidai ir rodanidai. Chromo oksichlorido reakcijai kliudo hipochloritai.

Chloridams esant drauge su bromidais ir jodidais galima pasinaudoti natrio arsenito ir geležies heksacianido reakcijomis. Be to, tokiu atveju galima pasinaudoti sidabro chlorido tirpingumu amonio karbonate ar praskiestame amoniake. Tuo

tikslu parūgština tiriamąjį tirpalą azoto rūgštimi ir prideda sidabro nitrato perteklių. Nufiltruotas ir vandeniu perplautas nuosėdas suplaka su 10—15% amonio karbonato ar su 0,25-N amoniako tirpalu, kuriame esti ištirpinta 0,01-N sidabro nitrato ir 0,25-N kalio nitrato. Sidabro nitratas mažina sidabro bromido tirpumą, o kalio nitratas neleidžia susidaryti koloidiniam tirpalui. Visą mišinį dabar filtruoja ir filtratą suleidžia su azoto rūgštimi. Esant chlorido, atsiranda baltų AgCl nuosėdų.

Jei drauge su chloridais yra ir cianidų, tai cianidus galima pašalinti nusodinus sidabro nitratu (AgCl, AgCN), o nufiltruotas ir išdžiovintas nuosėdas pakaitinus, kad susiardytų AgCN.

Chloridams esant drauge su bromidais, jodidais ir rodanidais, reikia visų pirma pašalinti rodanidus. Tatai galima taip atlikti.

a) Tiriamasis tirpalas veikiamas vario sulfatu ir sieros dioksidu. Sieros dioksidas reikia leisti, kol nuosėdos įgauna šviesią spalvą, po to naudinga palaikyti mišinį bent valandą. Tokiomis sąlygomis išsiskiria Cu_2J_2, $Cu_2(CNS)_2$ ir iš dalies Cu_2Cl_2, kurio tirpumas yra tik 1,5 g litre.

b) Tiriamasis tirpalas veikiamas nikelio sulfatu ir piridinu pagal 39 psk., išsiskiria $Ni(C_5H_5N)_4(CNS)_2$ nuosėdos, jei tik vengiama didesnių piridino kiekių, tirpinančių nuosėdas.

c) Tiriamasis tirpalas veikiamas sidabro nitratu. Nuosėdos (AgCl, AgBr, AgJ, AgCNS) nufiltruojamos, išdžiovinamos ir pusvalandį pašildomos ant vandens vonios su konc. azoto rūgštimi. Tomis sąlygomis sidabro rodanidas virsta sidabro sulfatu. Nufiltruojama. Nufiltruotos nuosėdos veikiamos sieros rūgštimi ir cinku sidabro halogenidams suardyti (29 psk.). Po to vėl nufiltruojama ir filtrate ieškoma halogenidų.

Chloridams esant drauge su bromidais, jodidais, rodanidais ir geležies (II) ir (III) heksacianidais, iš pradžių reikia pašalinti rodanidą ir geležies heksacianidus.

Paveikus tiriamąjį tirpalą kadmio sulfatu, nusėda $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ ir iš dalies pasišalina geležies (II) heksaciani-

do ionai, o po to, paveikus vario sulfatu ir sieros dioksidu, pasišalina rodanido, jodido ir pagaliau geležies (II) heksacianido ionai.

Paveikus tiriamąjį tirpalą iš pradžių sidabro nitratu, nufiltruojama ir išdžiovinama AgCl, AgBr, AgJ, AgCNS, $Ag_4Fe(CN)_6$ ir $Ag_3Fe(CN)_6$ nuosėdos, o paskui pakaitinama jos porceliano tiglyje. Nuo kaitinimo likusią medžiagą veikiant cinku ir sieros rūgštimi, paruošiamas chlorido, bromido ir jodido tirpalas.

Cianidai, rodanidai ir kompleksiniai cianidai suardomi vandenilio peroksidu šarminiame tarpe. Šiam reikalui tiriamasis tirpalas virinamas keletą minučių su kalio šarmais ir 20% vandenilio peroksidu. Dabar mišinys perpilamas į 112 psk. pavaizduotą (26 pav.) kolbutę, parūgštinamas 2-N sieros rūgštimi, pridedama dar keli lašai vandenilio peroksido ir virinama, leidžiant oro srovę. Atsipalaidavę halogenai pagaunami prie kolbutės prijungtame mėgintuvėlyje su destiliuotu vandeniu ir metalinio magnio milteliais. Destiliate identifikuojamas chloridas, bromidas ir jodidas.

Bromido ir jodido identifikavimas. Tiriamasis tirpalas truputį parūgštinamas prask. sieros rūgštimi, suleidžiamas su nedideliu chloroformo kiekiu ir paskui su chloro vandeniu, pridedant chloro vandens mažomis porcijomis ir kiekvieną sykį gerai suplakant tiriamąjį mišinį. Jodido esant, chloroformas nusidažo violetine spalva. Dabar į tiriamąjį mišinį mažomis porcijomis vėl deda chloro vandens, vis suplakant mišinį, iki pranyks violetinė jodo spalva. Pilant chloro vandens vis daugiau, atsipalaiduoja bromas ir nudažo chloroformą rusvai geltona ar geltona spalva.

Pastaba. Reikia vengti didelio pertekliaus chloro vandens, nes jisai mažina bromo reakcijos ryškumą.

Kai jodidų yra labai daug, palyginti su bromidais, tai reikia jodo nudažytą chloroformą išsiurbti pipete, pridėti naują chloroformo porciją ir toliau veikti chloro vandeniu.

Geležies (II) ir (III) heksacianidų identifikavimas. Geležies (III) heksacianidas identifikuojamas 96 psk. aprašytu bū-

du su geležies (II) sulfatu, kuris išvalomas nuo trivalentės geležies junginių, virinant su geležinės vielos gabaliuku.

Geležies (II) heksacianidas identifikuojamas (95 psk.) geležies trichloridu, kuris turi būti švarus nuo dvivalentės geležies junginių.

Rodanidui identifikuoti naudojama reakcija su geležies trichloridu (97 psk.). Kadangi tai reakcijai kliudo kai kurios medžiagos, tai rodanido buvimas patikrinamas reakcija su vario sulfatu ir piridinu arba su natrio azidu ir jodu (97 psk.), o tam tikrais atvejais ir sekančiuoju būdu.

Chlorido, bromido, jodido, cianido ir rodanido mišinio analizė. Iš pradžių pašalina ir identifikuoja cianido ionus (112 psk.). Atpalaiduotą nuo cianidų tirpalą parūgština prask. azoto rūgštimi ir prideda sidabro nitrato perteklių. Pasidariusias nuosėdas perplauna vandeniu, stropiai suplaka su amoniako pertekliumi ir filtruoja.

Filtrate esti chloridas, bromidas ir rodanidas, o nuosėdose — jodidas. Nuosėdas suardo veikdami metaliniu cinku ir sieros rūgštimi (29 psk.) ir gautame tirpale identifikuoja jodidą.

Filtratą suplaka su amonio sulfidu, nufiltruoja Ag_2S nuosėdas ir gautame skystime identifikuoja chloridą, bromidą ir rodanidą šiame psk. jau aprašytais būdais.

25 lent. **Geležies (II) ir (III) heksacianidų ir rodanido mišinio analizės schema**

Tiriamąjį tirpalą silpnai parūgština druskos rūgštimi, prideda torio (IV) nitrato perteklių ir filtruoja:

Baltos $ThFe(CN)_6$ nuosėdos.	Filtratą suleidžia su kadmio sulfatu ir filtruoja.	
	Geltonos $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ nuosėdos. Geležies (III) heksacianidui patikrinti nuosėdos veikiamos šarmais, mišinys filtruojamas, filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi ir suleidžiamas su geležies (II) sulfatu. Mėlynos nuosėdos ar tik pamėlynavimas rodo, kad esama $Fe(CN)_6^{---}$.	Filtratą suleidžia su geležies trichloridu. Nuo $Fe(CNS)_3$ paraudonuoja.

IX. RETŲJŲ ELEMENTŲ REAKCIJOS

114. SELENAS

Palaidas selenas, veikiamas azoto rūgštimi, virsta SeO_2 ir H_2SeO_3. Selenitinė rūgštis, veikiama chloro rūgštimi, virsta seleno rūgštimi — H_2SeO_4. Selenitai, veikiami chloru šarminiame tarpe, virsta selenatais.

Selenito reakcijos

Selenitinė rūgštis yra silpnesnė už sulfitinę rūgštį. Vanduo nelabai hidrolizuoja selenitus. Šarminių metalų selenitai gerai tirpsta vandenyje, o kitų metalų selenitai mažai tetirpsta vandenyje, bet ištirpsta rūgštyse.

Halogenų vandeniliai paverčia selenitus halogenidais. Reakcija neina iki galo.

Virinant selenitų tirpalus konc. HCl ir ypač konc. HBr, galima išvaryti visą seleną halogenidų pavidalu.

Jodo vandenilis ($KJ + HCl$) net ir šaltuose selenitų tirpaluose atpalaiduoja jodą.

Sieros vandenilis išskiria iš parūgštintų selenitų tirpalų geltonas nuosėdas, tirpstančias amonio ir šarm. metalų sulfidų tirpaluose:

$$H_2SeO_3 + 2H_2S = Se + 2S + 3H_2O.$$

Sieros dioksidas išskiria iš parūgštintų tirpalų raudonas seleno nuosėdas:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4.$$

Pastabos. Nuosėdos išsiskiria ir iš stipriai HCl parūgštintų tirpalų (skirtumas nuo teluritų).

Nuosėdos, virinamos ilgesnį laiką, įgauna pilkai juodą spalvą.

Reakcija pasiseka, jei yra bent 0,5 mg seleno.

Hidrazinas ir hidroksilaminas išskiria iš rūgščių selenitų tirpalų raudonas seleno nuosėdas:

$$2NH_2OH \cdot HCl + SeO_2 = 2HCl + 3H_2O + N_2O + Se;$$

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + SeO_2 = H_2SO_4 + 2H_2O + N_2 + Se.$$

Kambario temperatūroje reakcija vyksta lėtai, o pašildžius — greičiau. Reakcija pasiseka, jei yra bent 0,5 mg seleno. Kiti reduktoriai taip pat išskiria palaidą, raudoną seleną.

Reakcija su kodeinu. Ištirpintas sieros rūgštyje kodeino fosfatas su keliais lašais selenito tirpalo nusidažo žalia spalva.

Pastabos. H_2SO_4 koncentracija turi neviršyti 75%. Reakcija pavyksta, kai SeO_2 koncentracija viršija 0,000 05%.

Trivalentė geležis ir kitos oksiduojančios medžiagos kenkia reakcijai. 5-valentis arsenas mažina reakcijos jautrumą.

Se atskyrimas nuo Te. Čia galima panaudoti SO_2 reakciją. Reikia, kad tiriamoji medžiaga būtų ištirpinta HCl, kurios koncentracija turi būti ne mažesnė kaip 28%. Svarbu, kad temperatūra būtų ne aukštesnė kaip 30°. Tokiose sąlygose selenas nusėda, o teluris lieka tirpale.

Pastaba. Aukštoje temperatūroje, ypač nepakankamam SO_2 kiekiui esant, pasidaro Se_2Cl_2, kuris šildomas skyla:

$$2Se_2Cl_2 = 3Se + SeCl_4.$$

Palaidas selenas neišsiskiria iš tirpalo, jei yra $SeCl_4$.

Selenatų reakcijos

Seleno rūgštis yra gana stipri. Ji daugeliu savo savumų yra panaši į sieros rūgštį, pvz. $BaSeO_4$ mažai tetirpsta prask. rūgštyse.

Chloro ir bromo vandeniliai virimo temperatūroje redukuoja selenatus iki selenitų ir atpalaiduoja halogenus:

$$SeO_4^{--} + 4H^+ + 2Cl^- = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O.$$

Sieros vandenilis ir reduktoriai neišskiria Se iš selenatų. Se išsiskiria tik tuo atveju, jei tiriamasis tirpalas virinamas su HCl, kuri redukuoja selenatus iki selenitų.

Sausi Se junginiai, kaitinami su soda ant anglies, padaro pilką inkrustaciją ir skleidžia būdingą supuvusių ridikų kvapą.

Sausą medžiagą lydo mėgintuvėlyje su soda ir kalio nitratu. Ataušintą masę susmulkina ir labai stropiai sumaišo su sausu amonio chloridu. Dabar mišinį perkelia į sausą mėgintuvėlį ir kaitina, kad gautų NH_4Cl sublimatą. Jei yra seleno, tasai sublimatas turi juodą spalvą, kuri ilgainiui virsta raudona.

115. TELURIS

Palaidas teluris tirpsta karštoje azoto rūgštyje ir virsta H_2TeO_3, TeO_2 ir $Te_2O_3 . OH . NO_3$.

Lydant keturvalenčio telurio junginius su kalio nitratu, kalio chloratu arba virinant juos su vandenilio peroksidu šarminiame tirpale, pasidaro teluratų ($Na_2H_4TeO_6$, $K_2H_4TeO_6$).

Teluritų reakcijos

Teluritinė rūgštis — H_2TeO_3 yra labai silpna, vandenyje beveik netirpsta. Dėl tos priežasties vandeniniai teluritų tirpalai yra smarkiai hidrolizuoti ir net gali išskirti telurio dioksido ir teluritinės rūgšties nuosėdas. Daugelio metalų teluritai sunkiai tirpsta vandenyje, bet ištirpsta rūgštyse.

Sieros vandenilis išskiria iš parūgštintų teluritų tirpalų iš pradžių raudonas, o paskui rusvas TeS_2 nuosėdas. Nuosėdas virinant, jų spalva ilgainiui pasidaro tamsi, nes atsiranda palaido telurio. Nuosėdos ištirpsta amonio sulfide, jos ištirpsta ir konc. azoto rūgštyje, nes ji veikia oksiduojančiai.

Sieros dioksidas išskiria palaido telurio juodas nuosėdas tirpalo virimo temperatūroje:

$$TeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Te.$$

Didelei druskos rūgšties koncentracijai esant, palaido telurio visiškai nepasidaro, nes pasigamina $TeCl_6^{--}$. Kita vertus, kai druskos rūgšties koncentracija yra mažiau 1-N, redukcija tevyksta labai iš lėto. Geriausiai reakcijai tinka 2-N—3-N drus-

kos rūgštis. Net ir tinkamai druskos rūgšties koncentracijai esant, reakcija įvyksta pilnai, tik virinant skystimą ne mažiau kaip 15 minučių. Pridėjus kalio jodido reakcija įvyksta greitai, nes kalio jodidas yra čia katalizatorius. Su kalio jodidu tur būt pasidaro čia TeJ_4 ar TeJ_6^{--}, kurie labai lengvai redukuojami.

Reakcija pavyksta, esant bent 0,5 mg telurio.

Reakcija su hidrazinu. Hidrazinas lengvai redukuoja telurio junginius, esant amoniako:

$$N_2H_4.H_2SO_4+2NH_3+TeO_2=2H_2O+(NH_4)_2SO_4+Te+N_2.$$

Šiuo pasinaudojant, dažnai galima pažinti selenas ir teluris, esant jiems drauge. Tuo tikslu 2 ml tiriamojo tirpalo suleidžia su 2—3 lašais konc. sieros rūgšties, prideda keletą grūdelių hidrazino sulfato ir virina. Esant seleno, atsiranda iš pradžių raudona spalva. Seleno nuosėdas nufiltruoja, 1 ml filtrato suleidžia su 1 ml konc. amoniako, prideda keletą grūdelių hidrazino sulfato ir virina. Telurio esant, atsiranda ryški, juodai rusva spalva.

Pastaba. Kai tiriamajame tirpale yra druskos rūgšties, tai, išsiskiriant selenui, gali išsiskirti ir teluris rusvų nuosėdų pavidalu.

Reakcija su hidroksilaminu. Čia reakcija vyksta ne rūgščiame, bet tik amoniakiniame tirpale panašiai kaip su hidrazinu:

$$2NH_2OH\,.\,HCl + TeO_2 + 2NH_3 = 3H_2O + N_2O + Te + 2NH_4Cl.$$

Reakcija su titano (III) ir alavo (II) chloridais. Tie reduktoriai išskiria tuojau juodai rusvų palaido telurio nuosėdų:

$$TeO_2 + 4HCl + 4TiCl_3 = Te + 4TiCl_4 + 2H_2O.$$

Reakcijai atlikti suleidžia 1 ml tiriamojo tirpalo su 5 ml konc. druskos rūgšties, prideda 2—3 ml titano trichlorido tirpalo 3-N druskos rūgštyje ir šildo. Telurio esant per 0,05 mg, atsiranda juodų nuosėdų.

Pastaba. Auksas, platina ir selenas taip pat redukuojami alavo dichlorido ir titano trichlorido. Be to, reakcijai su titano trichloridu kliudo dar ir varis.

Telurio rūgštis — H_6TeO_6 yra silpna. Aukštesnėje temperatūroje ji gali virsti mažiau tirpia, bet stipresne polirūgštimi. Metalų druskos gali būti normalios arba politeluratai, pvz. $Na_2H_4TeO_6$ arba $Na_2Te_4O_{13}$. Vandeniniuose tirpaluose normalūs teluratai daugiau hidrolizuojasi negu polidruskos. Šarminių metalų teluratai yra tirpūs, o daugelio kitų metalų teluratai yra netirpūs junginiai.

Konc. azoto rūgštis išskiria iš teluratų tirpalų bespalves telurio rūgšties nuosėdas, kurios ištirpsta (jei nekaitintos) prask. azoto rūgštyje ir vandenyje.

Konc. druskos rūgštis, virinant su teluratais, atpalaiduoja chlorą:

$$Na_2H_4TeO_6 + 4HCl = H_2TeO_3 + 3H_2O + Cl_2 + 2NaCl.$$

Sieros vandenilis šaltuose tirpaluose nuosėdų neišskiria, o karštuose — reakcija vyksta taip, kaip su teluritais.

Reduktoriai kaip sieros dioksidas, hidrazinas, hidroksilaminas, alavo dichloridas, titano trichloridas ir kiti reaguoja čia taip, kaip su teluritais.

Sausi telurio junginiai kaitinami su soda ant anglies redukuojasi iki palaido telurio, kuris oksidacijos liepsnoje duoda baltą telurio dioksido inkrustaciją.

Sausi telurio junginiai atsargiai šildomi su konc. sieros rūgštimi duoda raudoną spalvą.

116. PLATINA

Metalinė platina netirpsta atskirose rūgštyse, bet ištirpsta azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Be to, platina ištirpsta kalio chlorato ir konc. druskos rūgšties mišinyje, labai susmulkinta — ištirpsta chloro vandenyje ir druskos rūgšties ir vandenilio peroksido mišinyje.

Aukštoje temperatūroje platina reaguoja su šarmais, cianidais, siera (šarminiame tarpe), natrio peroksidu, arsenu, anglimi. Be to, daugelis metalų lengvai susilydo su platina (Pb, Sn).

Platinai tirpstant azoto ir druskos rūgščių mišinyje, pasidaro kompleksinis hidro — platinos — heksachloridas:

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2PtCl_6 + 4NO + 8H_2O.$$

Drauge su šiuo atsiranda ir nitrozo platinos heksachlorido — $(NO)_2PtCl_6$, kuris komplikuoja analizę. Tuo būdu nitrozo pla-

tinos heksachloridas yra kenksmingas analizei junginys. Jisai suardomas, pakartotinai garinant, su druskos rūgštimi ir su vandeniu:

$$(NO)_2PtCl_6 + H_2O = NO_2 + NO + H_2PtCl_6.$$

Analizinėje chemijoje pasitaiko dažniausiai keturvalentė platina, nes dvivalentė lengva paversti keturvalente.

Nedideli dvivalentės platinos kiekiai pasidaro, tirpinant platiną azoto ir druskos rūgščių mišinyje ir gautąjį tirpalą pakartotinai garinant su druskos rūgštimi ir su vandeniu. Tirpalas įgauna rusvą spalvą nuo hidro platinos tetrachlorido. Paveikus chloru ir pašildžius ant vandens vonios, rusva spalva pradingsta, nes tetrachloridas virsta heksachlorido ionais — $PtCl_6^{--}$.

Šarmai suardo heksachlorido platinato ionus:

$$PtCl_6^{--} + 6OH^- = 6Cl^- + Pt(OH)_6^{--}.$$

Dėl to tiriamojo tirpalo geltona spalva beveik visai pranyksta. Atsargiai parūgštinus tokius tirpalus acto rūgštimi, pasidaro baltų nuosėdų:

$$Pt(OH)_6^{--} + 2H^+ = 2H_2O + Pt(OH)_4.$$

Sieros vandenilis išskiria iš karštų tirpalų tamsiai rausvas nuosėdas:

$$PtCl_6^{--} + 2H_2S = 4H^+ + 6Cl^- + PtS_2.$$

Platinos sulfidas ištirpsta azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Be to, jisai iš dalies tirpsta šarminių metalų ir amonio polisulfiduose, susidarant raudonos spalvos įvairios sudėties tiodruskėms.

Pastaba. Sieros vandenilis gali veikti ir netirpius platinos junginius.

Alavo dichloridas redukuoja platinos junginius iki palaidos koloidinės platinos:

$$H_2PtCl_6 + 2SnCl_2 = Pt + 2SnCl_4 + 2HCl.$$

Išsiskyrusi čia platina yra adsorbuojama alavo rūgšties, pasidarant vadinamajam „platinos purpurui".

Pastaba. Toji reakcija yra jautri. Ji pavyksta, esant bent 0,05 mg platinos 1 ml tirpalo. Atsiradusi oranžinė spalva po kelių minučių darosi dar ryškesnė, reikia tik vartoti alavo dichlorido tirpalo maži kiekiai (1—2 lašu) ir vengti didelių koncentruotos druskos rūgšties kiekių. Auksas ir gyvsidabris kliudo šiai reakcijai, nes užstoja spalvą.

Aukso ir platinos aptikimas drauge. Tiriamojo tirpalo lašą uždeda ant filtruojamojo popieriaus ir atsargiai džiovina skystimo suvilgytą vietą. Dabar uždeda ant gautos dėmės naujai pagaminto alavo dichlorido tirpalo mažais lašeliais (plona lazdele). Platinos ir aukso esant, atsiranda dėmių Geltonai rusva spalva viduryje rodo platiną, o violetiniai ar mėlyni kraštai — auksą. Juo mažesni uždėto alavo dichlorido kiekiai, juo ryškesni rezultatai. Čia galima aptikti 0,025 mg aukso, esant platinos ne daugiau kaip 1,25 mg.

Amonio ir kalio chlorido reakcija. Ant vandens vonios išgarina tiriamosios medžiagos druskos rūgšties tirpalą beveik sausai ir geltonas ar rusvai geltonas liekanas perkelia į mažą tiglį, pavartodami vandens ne daugiau 1 ml. Į gautąjį skystimą deda smulkaus amonio chlorido, kiek tik jo ištirpsta (maišant). Dabar tiglį aušina įstatę jį į vandenį su ledu. Geltonos kristalinės nuosėdos rodo, kad esama platinos:

$$2NH_4^+ + PtCl_6^{--} = (NH_4)_2PtCl_6.$$

Kalio ir amonio platinos heksachloridų tirpumas yra apie 0,7 : 100 kambario temperatūroje. Pridėjus alkoholio (50%) tirpumas tampa dar mažesnis.

Tąja reakcija aptinkama jau 0,3 mg platinos.

Reakcija su benzidinu. Benzidino tirpalas acto rūgštyje padaro net ir labai praskiestuose platinos tirpaluose, mėlynas, didelio tūrio nuosėdas. Reakcija pavyksta, esant bent 0,02 mg platinos, tik reikia imti maža benzidino, nes su benzidino didesniais kiekiais mėlynai nudažo ir trivalentė geležis.

Reakcija su kalio jodidu. Dėl jodido 4-valentės platinos silpnai parūgštinti tirpalai būna nuo raudonos iki rausvos spalvos:

$$6J^- + PtCl_6^{--} = PtJ_6^{--} + 6Cl^-.$$

Pastabos. Jau nuo 0,000 05% platinos atsiranda rausva spalva, o esant 0,01% platinos spalva esti tamsiai raudona.

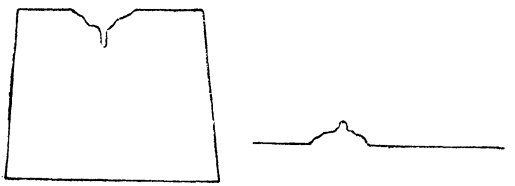
HNO_3, H_2S, SO_2, $Na_2S_2O_3$ ir $HgCl_2$ kliudo reakcijai.

Katalitinė platinos reakcija. Kaitinant ar redukuojant platinos junginius, gaunama labai smulki vadinamoji purtnioji platina, turinti katalizatoriaus savumus. Tokia purtnioji platina ypač pagreitina vandens susidarymo reakciją:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Dėl tos priežasties vandenilis ore, palietęs purtniają platiną, užsidega.

Reakcijos atlikimas. Iš 0,5 mm storumo asbesto popieriaus iškerpa 2—3 cm platumo ir 6—8 cm ilgumo juostelę. Vieną juostelės galą suvilgo vandeniu, padeda ant kamščio ir iš pradžių stora, o paskui plona stikline lazdele įspaudžia 28 pav. parodytą įdūbį. Juostelės galą su įdūbiu pakaitina karštoje liepsnoje ir ant įdūbio viršūnės stikliniu kapiliaru uždeda tiriamojo tirpalo mažą lašelį. Suvilgytą įdūbio viršūnę kaitina karštoje bespalvėje liepsnoje. Po to įdūbio apačion paleidžia kapiliaru (5—10 mm atstumu) vandenilio srovę. Esant mažai platinos, įdūbio viršūnė įkaista raudonai, o esant platinos koncentracijai bent 1 : 1 000, vandenilis užsidega.



28 pav. Asbesto įdūbis

Pastabos. Arsenas mažina reakcijos jautrumą, o paladis rodo tokią pat katalitinę reakciją.

Reikalingą vandenilį gauna Kipo inde veikdami gryną cinką gryna druskos rūgštimi. Vandenilį valo leisdami vamzdeliu su kietomis natrio kalkėmis (NaOH + CaO).

Reduktorių veikimas. Aplamai, reduktoriai veikia platinos junginius silpniau negu aukso.

Sieros dioksidas redukuoja 4-valentę platiną virimo temperatūroje iki 2-valentės. Rūgščiame tarpe atsiranda rusvos spalvos hidro platinos tetrachlorido ir kompleksinių sulfito darinių, nepasidarant nuosėdų.

Natrio hipofosfitas — NaH_2PO_2 nudažo rusvai 4-valentės platinos druskos rūgštimi parūgštintus tirpalus, bet nuosėdų neišskiria (skirtumas tarp aukso ir platinos).

Skruzdžių rūgštis išskiria virimo temperatūroje juodas palaidos platinos nuosėdas:

$$2HCOOH + PtCl_6^{--} = Pt + 2CO_2 + 4H^+ + 6Cl^-.$$

Hidrazinas iš neutralių, silpnai parūgštintų ir amoniakinių tirpalų jau kambario temperatūroje išskiria palaidą platiną:

$$PtCl_6^{--} + N_2H_4 = Pt + N_2 + 6Cl^- + 4H^+.$$

Labai praskiesti tirpalai tik nusidažo rusva spalva.

Geležies (II) sulfatas aukštesnėje temperatūroje šarminiame tarpe redukuoja platinos junginius iki palaido metalo:

$$PtCl_6^{--} + 4Fe^{++} + 12OH^- = 4Fe(OH)_3 + 6Cl^- + Pt.$$

Titano trichloridas lengvai redukuoja platinos junginius iki palaidos platinos.

Palaidi metalai redukuoja platinos junginius iki palaidos platinos.

Sausos reakcijos. Platinos junginiai kaitinami ant anglies su soda palieka pilką metalą, kurio metalinį blizgėjimą galima pamatyti tik kaitinimo liekanas trinant agato grūstuvėlyje.

Platinos junginiai, kaitinami fosforo druskos stiklelyje, nudažo jį rusva spalva. Jei drauge būtų ir aukso, stiklelis atrodo violetiškai raudonos spalvos, tačiau pakaitinus ilgesnį laiką pasilieka raudonai rusva koloidinės platinos spalva.

117. AUKSAS

Metalinis auksas netirpsta atskirose rūgštyse, bet ištirpsta azoto ir druskos rūgščių mišinyje:

$$2Au + 8HCl + 6HNO_3 = 2HAuCl_4 + 6NO_2 + 6H_2O.$$

Tirpaluose esti trivalentis ir kartais vienvalentis auksas, (kompleksinių junginių pavidalu, pvz. $KAu(CN)_2$).

Šarmai išskiria koncentruotuose aukso druskų tirpaluose raudonai rusvas nuosėdas:

$$HAuCl_4 + 4KOH = Au(OH)_3 + 4KCl + H_2O.$$

Aukso hidroksidas yra amfoterinis, jis tirpsta rūgštyse ir šarmuose:

$$Au(OH)_3 + KOH = KAuO_2 + 2H_2O.$$

Amoniakas išskiria nešvariai geltonas nuosėdas, sudarytas iš įvairių junginių (sprogstamojo aukso — $AuN_2H_3 . 3H_2O$, AuNHCl ir kitų). Sausas „sprogstamasis auksas" yra nepatvarus, jis gali sprogti.

Sieros vandenilis ir tirpūs sulfidai išskiria šaltuose tirpaluose juodą aukso sulfidą, o karštuose — rusvą auksą:

$$8HAuCl_4 + 9H_2S + 4H_2O = 4Au_2S_2 + 32HCl + H_2SO_4;$$

$$8HAuCl_4 + 3H_2S + 12H_2O = 8Au + 32HCl + 3H_2SO_4.$$

Aukso sulfidas tirpsta azoto ir druskos rūgščių mišinyje, konc. druskos rūgštyje su kalio chloratu ir šarminių metalų bei amonio polisulfiduose:

$$Au_2S_2 + 8HCl + 18HNO_3 = 18NO_2 + 2HAuCl_4 + 10H_2O + 2H_2SO_4;$$

$$Au_2S_2 + K_2S_2 = 2KAuS_2;$$

$$2Au + K_2S_4 = 2KAuS_2.$$

Šarminių metalų bei amonio tioauratai yra tirpūs junginiai, jie egzistuoja tik neutraliame ar šarminiame tirpale, rūgštys juos ardo.

Vandenilio peroksidas šarminiame tirpale išskiria metalinį auksą:

$$3H_2O_2 + 8KOH + 2HAuCl_4 = 3O_2 + 2Au + 8KCl + 8H_2O.$$

Pastaba. Nuosėdos atrodo beveik juodos, o labai mažiems aukso kiekiams esant (iki 3 mg litre), nuosėdų vietoj atsiranda tik rausva ir net melsva spalva.

Sieros dioksidas išskiria metalinį auksą — kambario temperatūroje iš lėto, o aukštoje temperatūroje — greitai:

$$3SO_2 + 6H_2O + 2HAuCl_4 = 2Au + 3H_2SO_4 + 8HCl.$$

Konc. skruzdžių rūgštis, virinant su aukso druskomis, išskiria metalinio aukso nuosėdas.

Oksalo rūgštis išskiria kambario temperatūroje iš lėto, o virimo — greičiau metalinio aukso nuosėdas:

$$3H_2C_2O_4 + 2HAuCl_4 = 6CO_2 + 2Au + 8HCl.$$

Druskos rūgšties didesni kiekiai ir metalų chloridai kenkia tai reakcijai.

Formaldehidas išskiria metalinį auksą, druskos rūgštimi stipriai parūgštintuose ir šiltuose, šarminiuose tirpaluose.

Hidrazinas ir hidroksilaminas išskiria auksą neutraliuose, rūgščiuose ir šarminiuose tirpaluose.

Palaidi metalai ir kiti reduktoriai redukuoja aukso junginius iki palaido aukso:

$$3Zn+2HAuCl_4=2Au+3ZnCl_2+2HCl.$$

Aukso atskyrimas nuo kitų metalų. Tiriamąjį tirpalą garina su konc. sieros rūgštimi iki pasirodant sunkiems H_2SO_4 garams. Po to ataušina, prideda 25 ml vandens ir plaka su 1 g redukuoto sidabro ir 2 lašais 6-N druskos rūgšties. Jei tiriamajame tirpale aukso ir gyvsidabrio būtų daugiau kaip po 100 mg, tai pakartotinai prideda 1 g sidabro ir 2 lašų 6-N druskos rūgšties ir vėl plaka. Tomis sąlygomis išsiskiria visas auksas, platina, gyvsidabris ir dalis seleno bei telurio, o visi kiti metalai lieka tirpale.

Pastabos. Tam atskyrimui labai gerai tinka ir gyvsidabris, kurio vartojimas yra patogus tuo, kad pavartotas gyvsidabrio perteklius, lygiai kaip ir pasidaręs gyvsidabrio chloridas, kaitinant išlekia, o lieka tik auksas ir platina. Labai aukštoj temperatūroj auksas sudaro veidrodį porceliano paviršiuje ir nebeištirpsta rūgštyse.

Redukuotam sidabrui paruošti 2—3 g sidabro nitrato ištirpina 20 ml vandens, prideda amonio formiato ir šildo:

$$2AgNO_3+2NH_4HCOO=2Ag+2NH_4NO_3+HCOOH+CO_2.$$

Pilkos sidabro nuosėdos nudekantuojamos ir gerai perplaunamos ant filtro karštu vandeniu.

Purpuro reakcija. Praskiestus aukso druskos tirpalus veikiant alavo dichloridu, išsiskiria koloidinis auksas, kuris adsorbuojamas koloidinės alavo rūgšties — $SnO_2 . aq$. Mišinys tuomet įgauna nuo rožinės iki purpuro spalvos, o pareinamoje šviesoje spalva atrodo melsvai žalsva. Jei aukso yra daug, pastebimos ir nuosėdos.

Toje reakcijoje alavas (II) redukuoja auksą iki palaido koloidinio metalo, kurį ir adsorbuoja pasidariusi koloidinė alavo rūgštis, arba alavo hidratuotas dioksidas:

$$2AuCl_4 + 3SnCl_2 = 2Au + 3SnCl_4 + 2HCl;$$

$$SnCl_4 + 2H_2O = SnO_2 + 4HCl.$$

Reakcija yra labai jautri, ja galima aptikti 1 mg aukso tirpalo litre. Reakcija geriausiai pavyksta, suleidžiant verdantį tiriamąjį tirpalą (100 ml) su silpnai parūgštintu alavo dichlorido tirpalu (0,5 ml sotaus $SnCl_2$ tirpalo) ir tuojau smarkiai suplakant. Kai aukso yra labai maža, spalva esti ne tiek purpuro, kiek geltona.

Reakcija su titano trichloridu. Suleidžiant labai praskiestą aukso druskos tirpalą su titano trichlorido tirpalu, atsiranda intensyviai mėlyna spalva, priklausanti titano rūgšties — $TiO_3 . nH_2O$ adsorbuoto aukso. Esant daugiau aukso, atsiranda virimo temperatūroje ir mėlynų nuosėdų.

Reakcija pasiseka, esant per 0,001 mg aukso 10 ml tirpalo.

Reakcija su benzidinu. Acto rūgšties benzidino tirpalas labai praskiestame aukso druskos tirpale duoda mėlyną spalvą. Pridedant acto rūgšties daugiau, mėlyna spalva virsta žalia.

Dar 0,004 mg aukso duoda ryškią reakciją, tik reikia imti maža benzidino ir vartoti praskiesti tirpalai, nes su benzidino didesniais kiekiais nudažo mėlynai ir trivalentė geležis.

Pastaba. Reikalingas čia benzidino tirpalas galima pagaminti sumaišant 1 g benzidino su 10 ml konc. acto rūgšties ir 50 ml vandens.

Reakcija su kalio jodidu. Suleidžiant natrio šarmais pašarmintus aukso druskų tirpalus su kalio jodidu, atsiranda kambario temperatūroje iš lėto, o aukštoje — greitai metalinio aukso smulkūs raudoni milteliai.

Ta reakcija galima rasti dar 0,2 mg aukso, reikia tik imti ne daugiau kaip 0,5 ml 1-N kalio jodido ir reikia, kad tirpale būtų apie 1 ml 6-N natrio šarmų perteklius.

Platina ir gyvsidabris šiai reakcijai kliudo, nes nuo jų gali pasidaryti spalvotų nuosėdų.

Sausos reakcijos. Aukso junginiai kaitinami ant anglies pučiamojo vamzdelio liepsnoje, palieka mažas, geltonas metalinio Au ašarėles, kurios yra lengvai kalamos, bet sunkiai lydomos. Au ašarėlės, padėtos ant laikrodžio stiklo ir apipiltos keliais lašais druskos ir azoto rūgščių mišiniu, ištirpsta. Metalui ištirpus skystimą išgarina sausai, liekanas ištirpina vandenyje ir su keliais lašais tokio tirpalo atlieka purpuro reakciją.

Au junginiai kaitinami fosforo druskos ar borakso stiklelyje išskiria koloidinį Au, kuris iš pradžių nudažo stiklelį raudonai. Ilgiau kaitinamas borakso stiklelis darosi mėlynas, žalsvai mėlynas ir pagaliau bespalvis. Au lieka plėvelės pavidalu. Stiklelio reakcija pavyksta dar su 0,03 mg Au. Tai reakcijai kenkia dideli šarminių metalų druskų kiekiai, Fe junginiai, palaida sieros rūgštis, palaidi halogenai ir ypač palaida platina.

118. PALADIS

Metalinis paladis ištirpsta azoto rūgštyje virsdamas paladžio (II) nitratu. Savo junginiuose Pd būna 2- ir 4-valentis. Kadangi 4-valenčio Pd junginiai yra nepatvarūs, tai analizinėje chemijoje turima reikalo dažniausiai su 2-valenčiu paladžiu.

Šarmai ir šarm. metalų karbonatai išskiria raudonai rudą hidroksidą:

$$PdCl_2 + 2NaOH = Pd(OH)_2 + 2NaCl.$$

Naujai pagamintos nuosėdos tirpsta HCl, bet jų tirpumas mažėja su laiku. Jei iš karto pridedama didelis šarmų perteklius, tai nuosėdų nepasidaro, bet tirpalas nusidažo šviesiai geltona spalva nuo paladžio hidroksido zolio.

Sieros vandenilis išskiria ir rūgščiuose ir neutraliuose tirpaluose juodą sulfidą, netirpstantį sulfidų tirpaluose.

Amoniakas išskiria mėsos raudonumo $Pd(NH_3)_2Cl_2$ nuosėdas, kurios amoniako pertekliuje ištirpsta, sudarydamos bespalvį $Pd(NH_3)_4Cl_2$ junginį. Į tokį tirpalą dedant druskos rūgšties, atimama iš komplekso pusė amoniako, ir vėl išsiskiria geltonos $Pd(NH_3)_2Cl_2$ nuosėdos, kurios yra izomerinės raudonos spalvos nuosėdoms.

Kalio jodidas rūgščiame tirpale išskiria juodas PdJ_2 nuosėdas. Tos nuosėdos neutraliame tirpale tirpsta jodiduose, cianiduose ir šarmuose.

Gyvsidabrio (II) cianidas išskiria gelsvas $Pd(CN)_2$ nuosėdas, tirpstančias cianiduose, nitrituose ir šarmuose.

Alfa nitrozo beta-naftolas išskiria didelio tūrio, raudonai rudas — $Pd(C_{10}H_6)_2O_2(NO)_2$ nuosėdas.

Pastabos. Toji reakcija yra jautri ir būdinga paladžiui, nes ji nevyksta su kitais paladžiui gimininga is metalais.

Reagentu vartojamas sotus alfa-nitrozo beta-naftolo tirpalas 50% acto rūgštyje.

Dimetilio glioksimo 10% alkoholinis tirpalas išskiria geltonas paladžio dimetilio glioksimo nuosėdas, tirpstančias amoniake.

Reduktoriai, kaip palaidi metalai, sieros dioksidas, skruzdžių rūgštis, dvivalentės geležies druskos, alkoholis ir t. t. redukuoja paladžio druskas iki palaido metalo.

Sausos reakcijos. Visi paladžio junginiai aukštoje temperatūroje palieka palaidą metalą.

119. VOLFRAMAS

Metalinis volframas netirpsta druskos ir sieros rūgštyje. Konc. azoto rūgštis veikia jį labai silpnai, kiek geriau — azoto ir druskos rūgščių mišinys, ypač jei metalas yra smulkių miltelių pavidalo. Metalinis volframas ir jo junginiai ištirpsta fluoro vandenilio ir azoto rūgšties mišinyje, pasidarant WF_6 arba WOF_4. Volframas ir jo junginiai paverčiami tirpiomis medžiagomis, lydant su šarmų ar šarminių metalų karbonatų ir salietros ar natrio peroksido mišiniu.

Savo junginiuose volframas būna įvairaus valentingumo, tačiau dažniausiai pasitaiko 6-valenčio volframo junginiai — volframatai. Šarminių metalų volframatai pasidaro jau minėto volframo junginių lydimo metu su šarmais ir salietra ar natrio peroksidu. Be to, volframatų pasidaro, veikiant volframo rūgštį — H_2WO_4 šarmais ar šarminių metalų karbonatais. Vandenyje yra tirpūs tik šarminių metalų ir amonio volframatai. Kadangi volframo rūgštis yra silpna, tai volframatai lengvai hidrolizuojasi.

Stiprios rūgštys aukštesnėje temperatūroje išskiria iš volframatų geltonas volframo rūgšties — $WO_3 . aq$ nuosėdas, sudarančias koloidinį tirpalą ir ištirpstančias šarmuose ir amoniake. Geriausiai išskiria volframo rūgštį konc. azoto ir perchloro rūgštys.

Pastaba. Esant drauge fosforo, arseno, silicio, vynuogių, obuolių ir kai kurių kitų rūgščių, volframo rūgštis sunkiai tesiduoda nusodinama, nes pasidaro tirpios hetero-polirūgštys. Tų rūgščių formulės rašomos pagal tokią schemą: prie rūgšties molekulės pridedama tiek vandens molekulių, kad susitelktų 6 deguonies atomai; tuo būdu iš H_3PO_4 gaunama H_7PO_6, iš H_2SiO_3 — H_8SiO_6, iš H_3BO_3 — H_9BO_6 ir t. t.; šios schematinės

formulės keičiamos dabar, dedant kiekvieno deguonies atomo vietoj W_2O_7; iš čia seka tokios hetero-polirūgščių formulės: $H_7P(W_2O_7)_6$, $H_8Si(W_2O_7)_6$, $H_9B(W_2O_7)_6$.

Šaltos rūgštys volframatų tirpaluose išskiria baltas didelio tūrio nuosėdas — $H_2WO_4 . H_2O$. Baltoji volframo rūgštis lengviau sudaro koloidinius tirpalus negu geltonoji. Kiti tų dviejų volframo rūgščių savumai yra labai panašūs.

Paravolframatai. Kai į šarminius volframatų tirpalus dedama tiek rūgšties, kad reakcija taptų neutrali lakmaus atžvilgiu, tai pasidaro įvairios sudėties junginių vadinamųjų paravolframatų: $3Na_2O . 7WO_3$, $5Na_2O . 12WO_3$ ir t. t. Paravolframatai blogiau tirpsta vandenyje negu normalios druskos.

Metavolframatai. Ilgai virinant volframatų tirpalus drauge su geltonąja volframo rūgštimi, pasidaro vadinamųjų metavolframatų, pvz.

$$Na_6H_4[H_2(W_2O_7)_6] . aq, \quad K_6H_4[H_2(W_2O_7)_6] . aq.$$

Rūgštys išskiria volframo rūgštį iš metavolframatų tik po ilgo virinimo. Šarmai paverčia metavolframatus normaliais volframatais. Daugelis metavolframatų tirpsta vandenyje, tik švino ir gyvsidabrio druskos sudaro išskirtį.

Amonio sulfidas neišskiria nuosėdų iš volframatų tirpalų. Tačiau pridėjus amonio sulfido ir rūgštinant tirpalą, dažnai išsiskiria WS_3 nuosėdų. Mat, iš pradžių pasidaręs WS_3 reaguoja su amonio sulfidu:

$$WS_3 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2WS_4.$$

Dalis volframo sulfido lieka koloidinio tirpalo pavidalu. Veikiant rūgštimis, tiovolframatas susiardo:

$$(NH_4)_2WS_4 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S + WS_3.$$

Be to, rūgštis koaguliuoja WS_3 zolį.

Pastaba. Amonio sulfidas ir netirpią volframo rūgštį paverčia tirpiu tiovolframatu ir WS_3 zoliu.

Alavo dichlorido reakcija. $SnCl_2$ redukuoja volframatų tirpalus ir duoda geltoną spalvą, o parūgštinus tokį spalvotą tirpalą HCl, atsiranda mėlynos spalvos redukcijos produktų (5-valenčio W junginiai).

Reakcijai atlikti visų pirma atskiriamas iš tiriamosios medžiagos Mo (kiek galima geriau!). Neištirpusios HCl nuosėdos

pakartotinai veikiamos ant filtro 2—4 ml konc. amoniako ir gautasis tirpalas drauge su perplaunamuoju skysčiu išgarinamas sausai. Liekanos apipilamos 3 ml 1-N $SnCl_2$ tirpalo, gerai sumaišoma ir šildoma, kol užverda. Dabar pridedama 3 ml konc. HCl, šildoma iki užvirs ir paliekama ataušti. Jei mišinys turėtų oranžinę spalvą (nuo Mo), filtruoja ir liekanas ant filtro plauna prask. HCl. Mėlyna liekanų spalva rodo W esant. Reakcija pavyksta jau su 0,5 mg W.

Reakcija būtų dar jautresnė, jei netirpios W nuosėdos būtų paveiktos šaltu Betendorfo reagentu. Tačiau ir Mo čia duoda mėlyną spalvą.

Pastaba. Tą reakciją galima atlikti ir ant filtruojamo popieriaus. Daro taip. Ant filtruojamojo popierėlio uždeda konc. druskos rūgšties lašą ir paskui tiriamojo skystimo lašą. Esant kiek daugiau volframo, atsiranda geltona dėmė, kuri suvilgyta alavo dichlorido tirpalu pasidaro mėlyna. Molibdenas tokiomis sąlygomis padaro raudoną dėmę, kuri pranyksta uždėjus dar konc. druskos rūgšties.

Reakcija su metaliniu alavu. Į volframatų tirpalą įdedama metalinio alavo (arba cinko) ir įpilama druskos rūgšties. Pamažu atsiranda mėlyna spalva, kuri ilgainiui virsta rusva. 6-valentis volframas redukuojasi čia iki 5-valenčio, o paskui ir dar toliau.

Pastaba. Molibdenas, titanas ir vanadis čia kenkia, nes jie duoda mėlynus redukcijos produktus.

Volframo atskyrimas nuo molibdeno, vanadžio ir kitų elementų. Tiriamąjį tirpalą suleidžia su HCl ir HNO_3 mišiniu ir išgarina beveik sausai, o liekanas apipila 5—10 ml konc. druskos rūgšties ir šildo ant vandens vonios 10 minučių. Po to išgarina visai sausai, užpila 20—40 ml 2-N druskos rūgšties ir pavirina 5 minutes. Čia volframas beveik visas lieka nuosėdose, o kiti elementai esti tirpale.

Pastaba. Esant fosfatų, volframas sunkiai tesiduoda nusodinamas. Tokiais atvejais reikia pašalinti fosforo rūgštis. Tatai galima atlikti pašarminant tirpalą amoniaku, pridedant

magnio nitrato ir amonio nitrato mišinio ir šildant, kol užverda. Į nuosėdas čia patenka visa fosforo rūgštis, o volframas lieka tirpale.

Sausos reakcijos. Fosforo druskos šaltas oksidacijos stiklelis nuo volframo junginių nenusidažo, redukcijos — nusidažo mėlynai. Ši mėlyna spalva virsta raudona, jei stiklelin bus pridėta geležies (II) sulfato ir dar kartą pakaitinta.

120. MOLIBDENAS

Palaidas molibdenas ištirpsta azoto rūgštyje. Druskos rūgštis, fluoro vandenilis ir prask. sieros rūgštis molibdeno neveikia.

Savo junginiuose molibdenas gali būti įvairaus valentingumo, tačiau analizėje dažniausiai pasitaiko 6-valentis molibdenas molibdeno rūgščių ir molibdatų pavidalu.

Šarminių metalų normalūs molibdatai pasidaro, lydant molibdeno junginius su natrio peroksidu arba su šarmais ir šarminių metalų karbonatais, pridėjus salietros. Molibdatų pasidaro, veikiant molibdeno rūgštis — $MoO_3 \cdot aq$ amoniako, šarmų ar šarminių metalų karbonatų pertekliumi:

$$H_2MoO_4 + 2KOH = K_2MoO_4 + 2H_2O.$$

Tik šarminių metalų ir magnio normalūs molibdatai tirpsta vandenyje.

Molibdatų tirpalai veikiami azoto ar druskos rūgštimi išskiria kompleksinių molibdatų, o kartais ir molibdeno rūgščių nuosėdas. Fosforo rūgštis ir nelakios organinės rūgštys sulaiko 6-valentį molibdeną tirpale, nes pasidaro hetero-polirūgščių, pvz. $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot aq$.

Rūgščių išskirtos nuosėdos tirpsta ne tik amoniake ir šarmuose, bet ir tam tikros koncentracijos rūgštyse, pvz. virinant 2-N druskos rūgšties pertekliuje.

Paramolibdatai. Pridedant rūgščių prie normalių molibdatų tirpalų, iš pradžių pasidaro paramolibdatai, o tik paskui molibdeno rūgštys. Paramolibdatų sudėtis išreiškiama $[Mo(MoO_4)_6]M_6$ ir $M_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$ formulėmis, kur M reiškia metalo ekvivalentą.

Paramolibdatai tirpsta vandenyje kiek blogiau negu normalūs molibdatai. Šarmų veikiami paramolibdatai virsta normaliais.

Metamolibdatai. Jie pasidaro, pasotinant molibdatų tirpalus virimo temperatūroje molibdeno rūgštimi. Jų sudėtis išreiškiama — $M_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6]$ ir $M_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6]$ formulėmis. Metamolibdatai tirpsta geriau negu normalios druskos ir yra kaip ir paramolibdatai gana stiprių rūgščių dariniai.

Sieros vandenilis kambario temperatūroje iš pradžių tik nudažo parūgštintus molibdatų tirpalus pilkai žalia, mėlyna ir pagaliau rusva spalva. Pridedant reagento daugiau ir šildant, iš lėto pasidaro rusvų nuosėdų:

$$(NH_4)_2MoO_4 + 3H_2S + 2HCl = MoS_3 + 2NH_4Cl + 4H_2O.$$

Nuosėdų pasidaro jau nuo 1 mg molibdeno, tačiau paprastomis sąlygomis tik dalis molibdeno tenusėda. Visam molibdenui išskirti daroma taip: tiriamąjį tirpalą supila į mažą bonkutę, prileidžia sieros vandenilio dujų, gerai užkemša, stipriai apriša ir paneria iki kaklelio į vandenį. Vandenį virina 30 minučių, bonkutę ataušina ir jos turinį filtruoja; visas molibdenas lieka ant filtro MoS_3 pavidalu.

Pastabos. Molibdeno sulfidas geriausiai nusėda iš 0,5-N druskos rūgšties.

MoS_3 oksiduoja karštos konc. sieros, azoto rūgštys ir azoto ir druskos rūgščių mišinys. Molibdeno sulfidas tirpsta šarminių metalų ir amonio sulfiduose ir iš dalies šarmuose. Jis lengvai sudaro rūgščių koaguliuojamus zolius.

Amonio sulfidas nuosėdų nepadaro, iš pradžių pasidaro koloidinis trisulfido tirpalas, o pridėjus daugiau reagento — tirpus tiomolibdatas, kurį suardo rūgštys išskirdamos sulfidą:

$$MoS_3 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2MoS_4;$$

$$(NH_4)_2MoS_4 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S + MoS_3.$$

Pastaba. Esant mažai molibdeno, amonio sulfidas duoda oranžinę spalvą, o didesni molibdeno kiekiai paraudonuoja.

Reduktoriai, kaip palaidi metalai (Sn, Zn, Al), $SnCl_2$, SO_2, $FeSO_4$, hidrazinas, hidroksilaminas, hidrochinonas, HJ ir kiti, redukuoja 6-valentį molibdeną iki mėlynos, žalios ir rusvos

spalvos redukcijos produktų. Redukcijos produktus sudaro 4-valenčio ir 3-valenčio molibdeno junginiai ir jų mišiniai. Redukcijos laipsnis (tirpalo spalva) priklauso nuo reduktoriaus koncentracijos ir temperatūros.

Alavo dichloridas duoda molibdeno mėlį ($MoO_2 . MoO_3$), bet jo mėlyna spalva netrukus pasikeičia kitų, redukcijos produktų žalia ar rusva spalvomis. Molidbeno mėlio spalva čia žymiai geriau išsilaiko esant drauge fosforo, silicio ar arseno rūgščių, nes tuomet pasidaro gana patvarūs $[MoO_2 . 4MoO_3]_2 . H_3AsO_4 . 4H_2O$; $[MoO_2 . 4MoO_3]_2 . H_3PO_4 . 4H_2O$ ir kiti junginiai.

Kalio rodanido ir cinko reakcija. Tiriamąją medžiagą suleidžia su konc. azoto rūgštimi ir sausai išgarina (geležiai oksiduoti). Ataušusias liekanas veikia šiltu amoniaku ir filtruoja (geležiai atskirti). Filtratą neutralizuoja druskos rūgštimi ir prideda 5 ml 10% kalio rodanido tirpalo. Jei geležis nepasisekė pilnai pašalinti, tai čia atsiranda raudona $Fe(CNS)_3$ spalva. Tokiu atveju tirpalas ekstrahuojamas eteriu, iki lieka bespalvis. Dabar į tiriamąjį mišinį deda metalinio cinko gabalėlį ir lašina konc. druskos rūgštį, kol ima atsipalaiduoti vandenilis. Esant molibdeno, atsiranda raudona spalva. Jei spalva neatsirastų (per maža Mo), tai mišinį veikia eteriu, kuris ekstrahuoja $Mo(CNS)_3$ ir greičiau įgauna raudoną spalvą.

Toji reakcija yra nepaprastai jautri, tačiau $HgCl_2$, fosforo rūgštis ir organiniai junginiai mažina jos jautrumą.

Pastabos. Pagreitintas tos reakcijos atlikimas yra toksai: druskos rūgštimi parūgštintą tiriamąjį tirpalą suleidžia su konc. KCNS tirpalu ir įdeda metalinio cinko keletą mažų gabaliukų. Molibdeno esant, pasireiškia raudona spalva, kuri išsilaiko keletą minučių.

Reikia pastebėti, kad ir pati rodano rūgštis redukuoja 6-valentį molibdeną iki $Mo(CNS)_3$, tačiau toji reakcija tirpale nėra ryški.

Fenilhidrazino reakcija. Suleidus parūgštintą reagento tirpalą su molibdato tirpalu ir mišinį pašildžius, atsiranda rausva spalva.

Pastabos. Molibdatas oksiduoja fenilhidraziną iki diazonio druskų, kurios paskui reaguoja su fenilhidrazinu ir molibdatu.

Toji reakcija yra labai jautri, reikia tik, kad tiriamojo tirpalo reakcija būtų tikrai rūgšti lakmaus atžvilgiu. Reakcijai kliudo jodatai, nes jie išskiria palaidą jodą, truputį kliudo persulfatai, permanganatai ir vanadatai.

Reagentas paruošiamas suleidžiant 3 g fenilhidrazino su 65 g vandens ir 3 g konc. sieros rūgšties.

Kalio ksantogenato reakcija. Įdėjus į šaltą neutralų molibdato tirpalą keletą kalio ksantogenato — $CS.OC_2H_5.SK$ grūdelių ir pridėjus keletą lašų mineralinės rūgšties, iš pradžių atsiranda gelsvų ksantogenato nuosėdų, kurios nuo 6-valenčio molibdeno ilgainiui darosi raudonos ir pagaliau raudonai mėlynos. Esant labai mažai molibdeno, atsiranda ilgainiui tik raudona spalva.

Toji reakcija pasiseka, esant per 0,0001 mg molibdeno. Reakcijai kliudo rūgštys, sudarančios kompleksus su molibdeno rūgštimi, kaip nelakios organinės rūgštys, fosforo rūgštis ir t. t.

Etilo acetato reakcija. Suleidus silpnai druskos rūgštimi parūgštintą molibdato tirpalą su etilo acetatu ir 25% natrio tiosulfato tirpalo pertekliumi ir gerai viską suplakus, mišinyje atsiranda sieros nuosėdų, o etilo acetato sluoksnis, 5-valenčio molibdeno esant, nusidažo alyvine ar raudonai rusva spalva. Spalvotas junginys laikosi etilo acetato sluoksnyje gana ilgai. Tiosulfatas čia suardo oksidatorius.

Reakcija yra labai jautri, be to, organinės rūgštys, amonio druskos, neorganiniai oksidintojai, urano, titano, volframo, vanadžio ir telurio junginiai čia nekliudo.

Koncentruotos sieros rūgšties reakcija. Ant porcelianinio tiglio dangtelio deda konc. sieros rūgšties keletą lašų ir tiriamojo tirpalo arba truputį kietos medžiagos. Mišinį kaitina, kad išgaruotų sieros rūgšties perteklius, ir, truputį ataušinę, pučia į liekanas. Molibdeno esant, atsiranda mėlyna spalva.

Pastabos. Vanadis šiomis sąlygomis duoda žalią spalvą. Esant stibio ar alavo rūgšties, reikia, prieš atliekant reakciją, pašildyti tiriamąją medžiagą su fosforo rūgštimi.

Sausos reakcijos. Molibdeno junginiai nudažo karštus borakso ir fosforo druskos oksidacijos stiklelius gelsva spalva. Borakso karšti redukcijos stikleliai nusidažo rusvai, o šalti — juodai rusvai. Fosforo druskos karšti redukcijos stikleliai nusidažo rusvai žalia spalva, o šalti — žalia.

Molibdeno sulfidas — MoS_3 stiklelių reakcijų nerodo.

Molibdeno junginius kaitinant ant anglies pučiamojo vamzdelio oksidacijos liepsnoje, atsiranda balta inkrustacija, kuri būdama karšta esti geltona. Palietus tą inkrustaciją redukcijos liepsna, atsiranda inkrustacijos viduryje tamsiai mėlyna juostelė.

121. VANADIS

Palaidas vanadis ištirpsta konc. rūgštyse ir prask. azoto ir fluoro vandenilio rūgštyje. Kaitinamas ore vanadis oksiduojasi iki vanadžio pentoksido — V_2O_5.

Savo junginiuose vanadis esti įvairaus valentingumo, bet analiziniu atžvilgiu svarbiausi yra 5-valenčio vanadžio junginiai.

Vanadatai. Šarminių metalų normalūs vanadatai pasidaro, pridedant oksidatorių (KNO_3, Na_2O_2 ir t. t.) ir lydant vanadžio junginius su natrio ar kalio karbonatais. Vanadatų pasidaro ir veikiant vanadžio pentoksidą ar jo hidratus šarmų tirpalo pertekliumi:

$$V_2O_5 + 2NaOH = 2NaVO_3 + H_2O.$$

Sunkiųjų metalų ir amonio vanadatai ištirpsta tik rūgštyse, kitų metalų vanadatai yra tirpūs junginiai. Amonio vanadatas tirpsta karštame vandenyje, bet netirpsta konc. amonio chlorido tirpale.

Rūgštys, priklausomai koncentracijos, nudažo normalių vanadatų tirpalus geltona ar raudona spalva. Iš pradžių čia pasidaro kondensuotų vanadatų, pvz. $Na_3HV_6O_{17}$, o dedant rūgšties perteklių, atsiranda tamsiai raudonos spalvos koloidinio vanadžio pentoksido hidratų — $V_2O_5 . aq$. Veikiant labai dideliems rūgšties kiekiams, pasidaro geltonų vanadžio oksichloridų — VO_2Cl, $VOCl_2$ ir t. t.

Sieros vandenilis neišskiria vanadžio sulfido nuosėdų, bet nudažo tirpalą violetiškai raudona spalva:

$$2HVO_3 + H_2S + 4HCl = (VO)_2Cl_4 + 4H_2O + S.$$

Amonio sulfidas sunkiai teišskiria nuosėdų iš vanadatų tirpalo, nes pasidarę vanadžio sulfidai — V_2S_5, V_2S_4 ir V_2S_3, sudaro zolius arba virsta tiodruskėmis:

$$2NaVO_3 + 6(NH_4)_2S = V_2S_5 + Na_2S + 12NH_3 + 6H_2O;$$

$$V_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3VS_4.$$

Vanadžio sulfidai mažai tetirpsta konc. druskos rūgštyje, bet daug geriau azoto rūgštyje ir azoto ir druskos rūgščių mišinyje.

Pastabos. Esant vanadžiui drauge su geležimi, manganu ar cinku, amonio sulfidas išskiria iš dalies ir paprastomis sąlygomis vanadžio sulfidus.

Suardant rūgštimi tiovanadatus, tik dalis vanadžio sulfido teišsiskiria į nuosėdas.

Reduktoriai (SO_2, $H_2C_2O_4$, HBr, C_2H_5OH, $H_2C_4H_4O_6$ ir t. t.) parūgštintuose vanadatų tirpaluose duoda mėlynos spalvos 4-valenčio vanadžio junginių.

Jodo vandenilis (KJ + HCl) redukuoja vanadatus iki 3-valenčio vanadžio žalios spalvos junginių:

$$NaVO_3 + 2KJ + 4HCl = VCl_3 + J_2 + 3H_2O + NaCl.$$

Metalinis aliuminis ar cinkas ilgainiui redukuoja vanadatus iki violetinio dvivalenčio vanadžio:

$$2NaVO_3 + 3Zn + 12HCl = 2VCl_2 + 3ZnCl_2 + 2NaCl + 6H_2O.$$

Iš pradžių čia pasirodo mėlyna, paskui žalia ir pagaliau violetinė spalva.

Reakcija su amonio chloridu remiasi amonio vanadato mažu tirpumu šaltam konc. amonio chlorido tirpale.

Tiriamąjį tirpalą išgarina sausai drauge su azoto rūgštimi, liekanas apipila 5 ml 1-N amoniako ir neištirpusią medžiagą nufiltruoja. Filtratą išgarina sausai prideda 1—2 ml 1-N amoniako, prisotinto amonio chlorido. Dabar visą perkelia į mėgintuvėlį ir laiko keletą valandų kartkartėmis pamaišydami stikline lazdele. Esant vanadžio, pasidaro baltos kristalinės nuosėdos, prilipusios prie mėgintuvėlio sienelių. Jos išsilaiko ir tuomet, kai prideda šalto vandens.

Reakcija pasiseka, esant vanadžio per 0,3 mg.

Reakcija su vandenilio peroksidu. Tiriamąjį tirpalą suleidžia su azoto rūgštimi ir išgarina beveik sausai. Čia žemesnio oksidacijos laipsnio vanadžio junginiai oksiduojasi iki 5-valenčio vanadžio junginių. Liekanas apipila sieros rūgštimi taip, kad H_2SO_4 koncentracija būtų 15—20%, ir mišinį užvirina. Kai atauštа, prideda 1 ml 3% vandenilio peroksido. Jei yra vanadžio, atsiranda oranžinė spalva. Reakcija pavyksta esant vanadžio koncentracijai 1 : 160 000.

Pastaba. Titanas, chromas ir geležis gali užstoti vanadžio nudažymą. Esant chromo, drauge su vandenilio peroksidu deda ir eterio, kuriame ištirpsta mėlyna perchromo rūgštis ir nebeužstoja vanadžio nudažymo. Titano esant, deda amonio fluorido, kuris panaikina $TiO_3 . aq$ geltoną spalvą. Geležies esant, deda fosforo rūgšties, kuri panaikina raudonai geltoną trivalentės geležies spalvą.

Reakcija su anilinu. Ant filtruojamo popieriaus uždeda lašą anilino tirpalo konc. druskos rūgštyje ir paskui tiriamojo tirpalo lašą. Tiriamąjį tirpalą reikia pagerinti su azoto rūgštimi, kad vanadis virstų 5-valenčiu, kuris oksiduoja aniliną ir visa dėmė ar tik jos kraštai nusidažo mėlynai žalia spalva. Reakcija pasiseka jau su 0,006 mg vanadžio.

Pastaba. Kationai šiai reakcijai nekenkia. Iš anionų kenkia tik oksidatoriai: CrO_4^{--}, ClO_3^-, ClO^-, MnO_4^{--}, MnO_4^-, $S_2O_8^{--}$, NO_2^- ir t. t. Oksidatoriai suardomi, garinant drauge su konc. druskos rūgštimi.

Sausos reakcijos. Vanadžio junginiai smarkiai kaitinami borakso stiklelyje nudažo jį redukcijos liepsnoje rusvai, o oksidacijos — gelsvai. Ataušęs redukcijos borakso stiklelis turi žalią spalvą, o oksidacijos — žalsvai gelsvą. Vanadžio junginiai kaitinami fosforo druskos stiklelyje nudažo jį redukcijos liepsnoje rusvai, o oksidacijos — tamsiai geltonai. Ataušęs redukcijos fosforo druskos stiklelis turi žalią spalvą, o oksidacijos — geltoną.

122. TALIS

Metalinis talis lengvai ištirpsta sieros ir azoto rūgštyje, bet netirpsta druskos rūgštyje. Savo junginiuose talis esti vienvalentis ir trivalentis. Analizėje daugiausia pasitaiko vienvalenčio talio junginiai, nes dauguma trivalenčio talio junginių pasižymi mažu patvarumu. Vienvalenčio talio ionas savo

šarmine prigimtimi yra labai panašus į šarminių metalų ionus, kita vertus, jo halogenidų, sulfido ir chromato netirpumas daro jį panašų į sidabrą ir šviną.

Sieros vandenilis, esant mineralinių rūgščių, neišskiria talio sulfido nuosėdų, bet neutraliuose ar acto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose išskiria juodas talio sulfido nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse, bet netirpstančias acto rūgštyje ir šarminių metalų sulfiduose:

$$Tl_2SO_4 + H_2S = Tl_2S + H_2SO_4.$$

Talio sulfidas, būdamas ore, greitai oksiduojasi iki talio sulfato.

Druskos rūgštis išskiria sunkias baltas TlCl nuosėdas, labai mažai tirpstančias vandenyje, o dar mažiau prask. druskos rūgštyje.

Kalio jodidas išskiria ir iš labai praskiestų tirpalų geltonas TlJ nuosėdas. Tatai yra jautriausia talio reakcija. Tą reakciją rodo ir trivalentis talis, atpalaiduodamas palaidą jodą:

$$TlCl_3 + 3KJ = TlJ + 3KCl + J_2.$$

Kalio chromatas išskiria geltonas Tl_2CrO_4 nuosėdas, netirpstančias šaltose azoto ir sieros rūgštyse.

Kalio geležies (III) heksacianidas šarminiuose tirpaluose oksiduoja vienvalentį talį iki trivalenčio ir išskiria rudas $Tl(OH)_3$ nuosėdas:

$$2Tl^+ + 4Fe(CN)_6^{---} + 6OH^- = 4Fe(CN)_6^{----} + 2Tl(OH)_3.$$

Reakcija su aliuminio sulfatu. Talio (I) sulfato tirpalą suleidžia su aliuminio sulfato tirpalu. Po kurio laiko išsikristalina bespalviai blizgantys talio alūno — $TlAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ oktaedrai.

Trivalenčio talio ionus nusodina šarmai ir amonio hidroksidas rudo $Tl(OH)_3$ pavidalu, bet druskos rūgštis ir chromatai nenusodina.

Sausos reakcijos. Talio druskos nudažo bespalvę liepsną smaragdo žalia spalva.

123. URANAS

Palaidas uranas lengvai ištirpsta praskiestose rūgštyse, o konc. rūgštyse ištirpsta ne tik metalinis uranas, bet ir beveik visi jo junginiai. Savo junginiuose uranas būna įvairaus valentingumo, bet analizėje daugiausia pasitaiko 6-valentis uranas, ypač uranilo druskų ir diuranatų pavidalu. Tų junginių elektrolitinė disociacija vyksta tuo būdu:

$$UO_2(NO_3)_2 = UO_2^{++} + 2NO_3^-;$$

$$Na_2U_2O_7 = 2Na^+ + U_2O_7^{--}.$$

Amoniakas, šarmai, šarminių metalų sulfidai ir acetatai išskiria iš uranilo druskų tirpalų geltonas diuranato nuosėdas:

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NaOH = Na_2U_2O_7 + 4NaNO_3 + 3H_2O;$$

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6Na_2S + 3H_2O = Na_2U_2O_7 + 4NaNO_3 + 6NaSH.$$

Diuranatai tirpsta rūgštyse, amonio karbonato ir natrio hidrokarbonato tirpaluose:

$$(NH_4)_2U_2O_7 + 6(NH_4)_2CO_3 = 2(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3 + 6NH_3 + 3H_2O.$$

Virinant kompleksinių amonio ar natrio uranilo karbonato junginių tirpalus, gali nusėsti diuranatai, ypač esant tirpale aliuminio, berilio, vanadžio ir kitų metalų druskų. Nelakiosios organinės rūgštys ir hidroksilaminas sulaiko uraną tirpale.

Sieros vandenilis iš parūgštintų tirpalų visai neišskiria, o iš neutralių tik iš dalies teišskiria nuosėdas.

Amonio sulfidas iš lėto išskiria uranilo sulfido rusvas nuosėdas, tirpstančias rūgštyse ir amonio karbonate:

$$UO_2(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = UO_2S + 2NH_4NO_3;$$

$$UO_2S + 2HCl = UO_2Cl_2 + H_2S;$$

$$UO_2S + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_4UO_2(CO_3)_3 + (NH_4)_2S.$$

Pastaba. Esant nelakių organinių rūgščių ar hidroksilamino, uranas gali nenusėsti nuo amonio sulfido.

Sausas natrio peroksidas dedamas mažomis porcijomis į urano druskos tirpalą gamina geltoną natrio peruranatą — $(Na_2O_2)_2UO_4$. Kai 20 ml tirpalo yra iki 1 mg urano, tirpalas įgauna geltoną spalvą, o esant urano per 5 mg, atsiranda raudona spalva. Toksai tirpalas virinamas ilgesnį laiką (10 min.) išskiria netirpaus natrio diuranato — $Na_2U_2O_7$. Esant tirpale geležies, diuranato nuosėdų atsiranda žymiai greičiau.

Vandenilio peroksidas išskiria iš neutralių uranilo druskų tirpalų geltonas perurano rūgšties — $UO_4 . 2H_2O$ nuosėdas. Tačiau chloridai, sulfatai, acetatai, oksalatai, tartaratai, palaidi šarmai ir amonio karbonatas gali čia sulaikyti uraną tirpale.

Palaidi metalai redukuoja uranilo druskas parūgštintame tirpale iki nepatvarių, žalios spalvos 4-valenčio urano junginių.

Reakcija su natrio fosfatu. Tiriamąjį tirpalą išgarina iki mažo tūrio, pašarmina konc. amoniaku, neutralizuoja konc. acto rūgštimi, prideda 1-N natrio hidrofosfato — Na_2HPO_4 tirpalo perteklium ir pavirina. Esant jau 0,2—0,3 mg urano, išsiskiria baltos nuosėdos, tirpstančios prask. mineralinėse rūgštyse, amonio karbonate ir natrio hidrokarbonate.

Pastabos. Šarminant amoniaku, reikia vengti didelio jo pertekliaus, o rūgštinant acto rūgštimi, galima jos dėti tik iki silpnai rūgščios reakcijos.

Jei nėra tirpale amoniako, išsiskiria sunkiai filtruojamos nuosėdos:

$$UO_2(NO_3)_2 + Na_2HPO_4 = UO_2HPO_4 + 2NaNO_3.$$

Jei yra amoniako ar amonio druskų, pasidaro geriau filtruojamos nuosėdos:

$$UO_2(NO_3)_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 = UO_2NH_4PO_4 + 2NaNO_3.$$

Reakcija su kalio geležies (II) heksacianidu. 6-valenčio U parūgštintą tirpalą išgarina beveik sausai, prideda 10 ml 5-N natrio chlorido, 5 ml 1-N kalio geležies (II) heksacianido ir palaukia 15 min. Jei yra U, išsiskiria tamsiai raudonos nuosėdos:

$$UO_2(NO_3)_2 + K_4Fe(CN)_6 = UO_2K_2Fe(CN)_6 + 2KNO_3.$$

Nuosėdos tirpsta prask. rūgštyse ir amonio karbonate. V, Ti ir Be neužstoja čia urano nuosėdų spalvos.

Pastabos. Uranilo geležies (II) heksacianidas lengvai sudaro zolius, kurie koaguliuojami natrio chloridu.

Jei tirpale būna tik 0,1 mg U, nuosėdų nepasidaro, bet po kelių min. tirpalas paraudonuoja.

Cu ir Fe kenkia tai reakcijai, nes gamina ryškios spalvos nuosėdų. Norint Fe, Cu ir iš dalies Ti pašalinti, reikia veikti tiriamąjį tirpalą amonio sulfidu, gautas nuosėdas suplakti su konc. amonio karbonato tirpalu ir filtruoti. Į filtratą čia patenka U, o ant filtro lieka kitų metalų sulfidai ir hidroksidai.

Reakcija su alizarinu. Ant filtruojamojo popieriaus, įmirkyto alizarino sulforūgštės natrio druskos tirpalu, uždedamas tiriamojo tirpalo lašas. Jei yra U, atsiranda mėlyna dėmė. Jei tirpalas būtų rūgštus, tai dėmė atsirastų tik laikant amoniako garuose.

Pastaba. Fe ir Cr labai sumažina tos jautrios reakcijos ryškumą.

Sausos reakcijos. U junginiai nudažo oksidacijos liepsnoje borakso stiklelius raudonai geltona spalva, o fosforo druskos stiklelius — geltonai. Ataušinti stikleliai atrodo geltoni arba geltonai žali.

Redukcijos liepsnoje stikleliai turi žalią spalvą.

124. TITANAS

Azoto ir druskos rūgščių mišinys lengvai tirpina palaidą Ti. Titanas ir jo junginiai geriausiai tirpsta HF rūgštyje. Jei yra K, titano junginiai nebeištirpsta HF rūgštyje, nes pasidaro mažai tirpus K_2TiF_6.

Netirpūs Ti junginiai paverčiami tirpiais, lydant su kalio hidro- ar pirosulfatu:

$$TiO_2 + 4KHSO_4 = Ti(SO_4)_2 + 2H_2O + 2K_2SO_4.$$

Analizėje pasitaiko, paprastai, 4-valentis Ti. Vanduo hidrolizina Ti druskas, paversdamas jas iš pradžių tirpiomis titanilo druskomis, kurios, ilgesnį laiką virinant, virsta netirpiu TiO_2 arba meta Ti rūgštimi. Naudojantis savotiška Ti druskų hidrolize, galima atskirti titaną nuo kitų elementų.

Ti atskyrimas nuo Cr, Al ir Fe. Jei tiriamoji medžiaga neištirpsta rūgštyse, lydo ją su kalio hidrosulfatu ir sulydytą

masę ekstrahuoja vandeniu. Gautą tirpalą pavirinus pusvalandį, išsiskiria $TiO_2 . H_2O$ nuosėdos, o Al, Cr ir Fe lieka tirpale.

Ti atskyrimas nuo W ir V. Tiriamąją medžiagą išgarina sausai drauge su azoto rūgštimi, o liekanas sulydo su Na ir K karbonatų mišiniu. Sulydytą masę ekstrahuoja karštu vandeniu, filtruoja $TiO_2 . H_2O$ nuosėdas ir perplauna karštu vandeniu. Tirpale lieka V ir W.

Šarmai, šarm. metalų karbonatai ir amoniakas išskiria titano hidroksidus:

$$Ti(SO_4)_2 + 4KOH = TiO_2 . 2H_2O + 2K_2SO_4.$$

Didelis koncentruotų šarmų perteklius ar hidroksilaminas dalį titano sulaiko tirpale.

Naujai pagamintas titano hidroksidas — $TiO_2 . 2H_2O$ turi drebučių išvaizdą ir lengvai tirpsta rūgštyse. Virimo temperatūroje — greitai, o kambario temperatūroje pamažu dehidratuojasi ir virsta mažiau rūgštyse tirpiu $TiO_2 . H_2O$.

Amonio sulfidas išskiria baltas drebučių pavidalu titano hidroksido nuosėdas:

$$Ti(SO_4)_2 + 2(NH_4)_2S + 4H_2O = TiO_2 . 2H_2O + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2S.$$

Virimo temperatūroje pasidaro sunkiau tirpus rūgštyse $TiO_2 . H_2O$.

Vandenilio peroksidas oksiduoja rūgščiame tarpe titano junginius iki geltonų arba oranžinių pertitanatų:

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O_2 + 3H_2O = TiH(OH)_3O_2 + 2H_2SO_4.$$

Pastabos. Ši reakcija pavyksta esant 10 ml tirpalo per 0,1 mg titano. Maži titano kiekiai nudažo tirpalą geltonai, o didesni — oranžiniai. Volframas, chromas, molibdenas ir ypač vanadis užstoja titano nudažymą, o fluoro vandenilis visai suardo pertitanatus.

Kadangi pertitanatai yra tirpūs junginiai, tai titano hidroksidas lengviau tirpsta rūgštyse, esant vandenilio peroksido. Ir šarminiame tirpale vandenilio ar natrio peroksidas tirpina titano hidroksidus, pasidarant pertitanatams. Pertitanatai yra

patvarūs tik šaltuose tirpaluose. Pertitanatų sudėtis priklauso nuo koncentracijos, ji būna įvairi, žinomi, pvz., tokie junginiai: $Na_2O_2 . TiO_3 . 3H_2O$, $(NH_4)_2O_2 . TiO_3 . H_2O_2$ ir t. t.

Natrio hidrofosfatas išskiria iš silpnai parūgštintų titano druskų tirpalų baltas nuosėdas:

$$Ti(SO_4)_2 + 3Na_2HPO_4 + H_2O = TiOHPO_4 + 2NaH_2PO_4 + 2Na_2SO_4.$$

Ši reakcija pavyksta, esant bent 1 mg titano 25 ml tirpalo, reikia tik natrio hidrofosfato imti didelis perteklius. Esant tirpale vandenilio peroksido, nuosėdų nepasidaro. Tokiu atveju reikia pridėti dar ir kieto natrio sulfito — Na_2SO_3, kuriam pamažu reaguojant su vandenilio peroksidu, ima darytis titano oksifosfatų nuosėdos.

Natrio acetatas ir natrio tiosulfatas tirpalo virimo temperatūroj išskiria baltas nuosėdas:

$$4NaCH_3COO + 3H_2O + Ti(SO_4)_2 = \\ = 2Na_2SO_4 + TiO_2 . H_2O + 4CH_3COOH;$$

$$2Na_2S_2O_3 + H_2O + Ti(SO_4)_2 = \\ = 2S + 2SO_2 + TiO_2 . H_2O + 2Na_2SO_4.$$

Nelakios organinės rūgštys čia sulaiko titaną tirpale.

Kalio geležies (II) heksacianidas nudažo titano druskų tirpalus oranžiškai geltona spalva. Esant daugiau titano, iš lėto atsiranda ir rusvų nuosėdų.

Reduktoriai, ypač palaidi metalai, kaip Zn, Cd, Sn redukuoja 4-valentį titaną iki 3-valenčio, atsirandant būdingai violetinei spalvai. H_2S ir SO_2 parūgštintame tirpale neredukuoja 4-valenčio titano.

Reakcija su timolu. Tiriamąjį mišinį garina iki mažo tūrio, prideda konc. sieros rūgšties ir vėl garina ir kaitina, kol pasirodys sunkieji sieros rūgšties garai. Skystimą ataušina ir prideda truputį 1% timolo tirpalo. Esant titano, atsiranda raudona spalva.

Pastabos. Ši reakcija yra labai jautri, bet jai kenkia V ir W. Reikalingas reagentas paruošiamas tirpinant timolą konc. acto rūgštyje ir praskiedžiant 10% alkoholiu, kol susidaro 1% timolo tirpalas.

Chromotropinės rūgšties reakcija. Chromotropinė rūgštis (1 : 8 dihidrooksinaftalino 3 : 6 disulfato rūgštis) nudažo titano tirpalus nuo geltonos iki rusvai raudonos spalvos.

Ant filtruojamojo popierėlio uždeda chromotropinės rūgšties lašą ir tiriamojo tirpalo lašą. Titano esant, dėmė įgauna nuo geltonos iki rusvai raudonos spalvos. Reakcija pasiseka, esant bent 0,005 mg titano, tirpalo laše. Cirkonis ir molibdenas čia nekenkia.

Pastabos. Jei tirpale yra dar ir Hg, Ag, Fe, reakciją atlieka šiuo būdu. Tiriamojo skystimo keletą lašų uždeda ant laikrodžio stiklo, prideda nedidelį alavo dichlorido tirpalo perteklių ir atsargiai pašildo. Nuosėdoms nusistojus, skaidraus skystimo lašas imamas reakcijai.

Jei tiriamajame tirpale būtų dar ir urano, reakciją atlieka šiuo būdu. Tirpalą neutralizuoja amoniaku, prideda natrio sulfido tirpalo ir gerai suplaka su amonio karbonato tirpalo pertekliumi. Gautas nuosėdas nufiltruoja, tirpina rūgštyse ir skaidraus tirpalo lašą vartoja reakcijai.

Sausos reakcijos. Titano junginiai nudažo karštus ir šaltus borakso redukcijos stiklelius geltonai rusva spalva, o fosforo druskos redukcijos karštus stiklelius — geltonai, ir šaltus — violetiškai. Violetinė spalva ypač išeina aikštėn, jei yra dar pridėta metalinio alavo. Pridėjus kieto $FeSO_4$ šaltas fosforo druskos redukcijos stiklelis nusidažo ryškiai raudona spalva.

Titano junginiai nudažo karštus borakso ir fosforo druskos oksidacijos stiklelius gelsva spalva, o šaltų oksidacijos stiklelių visai nenudažo.

125. CIRKONIS

Metalinis cirkonis labai sunkiai tetirpsta rūgštyse, tačiau fluoro vandenilio rūgštis ir azoto-druskos rūgšties mišinys tirpina jį lengvai.

Analizėje pasitaiko 4-valenčio cirkonio junginiai. Cirkonio dioksidas — ZrO_2 ir kiti rūgštyse netirpūs cirkonio junginiai paverčiami tirpiais, lydant su šarmais, šarminių metalų karbonatais ar kalio hidrosulfatu.

Lydant su šarmais pasidaro cirkonatų:

$$4NaOH + ZrSiO_4 = Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_3 + 2H_2O.$$

Veikiant sulydytą masę karštu vandeniu, cirkonatas hidrolizuojasi ir virsta vandenyje netirpiu cirkonio hidratuotu oksidu:

$$Na_2ZrO_3 + 2H_2O = ZrO_2 \cdot H_2O + 2NaOH.$$

Cirkonio hidratuotas oksidas, virinamas ilgesnį laiką su sieros rūgštimi, ištirpsta:

$$ZrO_2 \cdot H_2O + 2H_2SO_4 = Zr(SO_4)_2 + 3H_2O;$$

$$ZrO_2 \cdot H_2O + H_2SO_4 = ZrOSO_4 + 2H_2O.$$

Lydant su kalio hidrosulfatu, pasidaro šaltame vandenyje tirpus cirkonio sulfatas. Veikiant karštu vandeniu, pasidaro įvairios sudėties vandenyje netirpios oksidruskės, pvz. $4ZrO_2 . 3SO_3 . 14H_2O$, kurios ištirpsta tik konc. sieros rūgštyje.

Šarmai, amoniakas ir amonio sulfidas išskiria baltas drebučių pavidalu nuosėdas:

$$ZrOCl_2 + 2NaOH = ZrO_2 . H_2O + 2NaCl.$$

Nuosėdų atsiranda ir tada, kai 10 ml tirpalo yra tik 0,1 mg cirkonio, reikia tik mišinys gerai suplakti ir palaukti keletą minučių. Nelakios organinės rūgštys, ypač vynuogių rūgštis sulaiko čia cirkonį tirpale.

Paprastoje temperatūroje naujai pagamintos nuosėdos lengvai ištirpsta prask. rūgštyse, o virimo temperatūroje gautos arba ilgiau palaikytos nuosėdos dehidratuojasi ir nebetirpsta prask. rūgštyse. Aplamai, nuosėdos netirpsta šarmų pertekliuje ir amonio chloride.

Amonio karbonatas išskiria baltas oksidruskių nuosėdas, tirpstančias reagento pertekliuje, tačiau pasidaręs čia tirpalas virimo temperatūroje vėl išskiria nuosėdas.

Sulfatai lengvai sudaro gana patvarius kompleksinius junginius. Kompleksinių anionų ($ZrO(SO_4)_2^{--}$, $Zr_4(OH)_8(SO_4)_6^{----}$ ir t. t.) kalio druskos mažai tetirpsta vandenyje. Pažymėtina, kad K_2ZrF_6 taip pat mažai tetirpsta vandenyje.

Oksalatai išskiria baltas, didelio tūrio cirkonilo oksalato nuosėdas, tirpstančias amonio oksalato pertekliuje:

$$Zr(NO_3)_4 + 2(NH_4)_2C_2O_4 + H_2O = \\ = ZrOC_2O_4 + 4NH_4NO_3 + H_2C_2O_4;$$

$$ZrOC_2O_4 + 3(NH_4)_2C_2O_4 = (NH_4)_4Zr(C_2O_4)_4 + 2NH_3 + H_2O.$$

Natrio acetatas ir natrio tiosulfatas išskiria, ypač virimo temperatūroje, baltas $ZrO_2 . H_2O$ nuosėdas:

$$ZrOCl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = ZrO_2.H_2O + 2NaCl + SO_2 + S;$$

$$ZrOCl_2 + 2NaCH_3COO + 2H_2O = ZrO_2.H_2O + \\ + 2NaCl + 2CH_3COOH$$

Reakcija su kurkumo dažais. Parūgštinti druskos rūgštmi cirkonio druskų tirpalai nudažo kurkumo popierėlį raudonai oranžine spalva, kuri pasidaro ypatingai ryški, popierėlį išdžiovinus.

Reakcijai kenkia 4-valentis titanas, 3-valentė geležis ir dideli boro rūgšties kiekiai.

Reakcija su alizarino sulforūgšte. Tiriamąjį tirpalą suleidžia su alizarino sulforūgšte (alizarinas S) ir prideda 2-N druskos rūgšties. Cirkonio esant, atsiranda violetiškai raudona ar raudona spalva. Reakcija pasiseka, esant bent 0,02 mg cirkonio 1 ml tirpalo.

Pasidariusieji koloidiniai cirkonio ir alizarino sulforūgštės junginiai išsilaiko ir druskos rūgšties tirpale, tuo tarpu kitų metalų panašius junginius druskos rūgštis suardo. Fluoridai gali suardyti ir cirkonio junginius. Be to, reakcijai kenkia natrio acetatas, dideli sulfatų ir konc. druskos rūgšties kiekiai.

Reakcija su fosfatais. Tiriamąjį tirpalą išgarina beveik sausai, prideda 2 ml konc. sieros rūgšties ir šildo, kol ima lėkti sunkūs sieros rūgšties garai. Po to ataušina, atsargiai prideda 5 ml vandens ir į skaidrų tirpalą (event. perfiltruoja) prideda 10 ml 3% vandenilio peroksido ir 10 ml 1-N hidrofosfato — Na_2HPO_4 tirpalo. Cirkonio esant, atsiranda baltų nuosėdų (kartais tik po pusvalandžio).

Pastabos. Ši reakcija yra labai būdinga cirkonio ir cirkonilo ionams, nes kiti kationai tomis sąlygomis nuosėdų nesudaro. Reikia žiūrėti, kad sieros rūgšties koncentracija nebūtų didesnė kaip 20%, nes tuomet ir $Zr(HPO_4)_2$ bei $ZrOHPO_4$ nuosėdos nebegali išsiskirti.

Jei nėra titano, nėra reikalo dėti H_2O_2, kuris neleidžia pasidaryti netirpiam titano fosfatui. Tokiu atveju ir sieros rūgšties kiekį galima sumažinti.

Pažymėtina, kad tame pat tirpale galima aptikti ir titanas, nes pridėjus H_2O_2, jei yra titano, atsiranda geltonai oranžinė spalva. Be to, galima nufiltruoti išsiskyrusias cirkonio fosfato nuosėdas ir į filtratą pridėti Na_2SO_3 miltelių. Pranykus geltonai tirpalo spalvai, išsiskyrusios baltos nuosėdos rodo titaną esant.

Cirkonilo chlorido reakcija. Į tiriamąjį tirpalą deda amoniako, pasidariusias nuosėdas ištirpina druskos rūgštyje ir skystimą garina ant vandens vonios beveik sausai. Liekanas ištirpina kuo mažiausiame vandens kiekyje ir

įlašina konc. druskos rūgšties. Jei yra cirkonio, pasidaro labai būdingas baltų blizgančių adatėlių pavidalu $ZrOCl_2 . 8H_2O$ nuosėdos. Nuosėdų forma dar daugiau išryškėja, jei mišinys būtų pašildytas ir vėl ataušintas.

Cirkonio acetilo acetonato reakcija. Į tiriamąjį tirpalą deda mažomis porcijomis acetilo acetono — $CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$ ir konc. sodos tirpalo nemažus kiekius ir palaukia pusvalandį. Pasidariusias $Zr(C_5H_7O_2)_4 . 10H_2O$ nuosėdas suplaka su anglies disulfidu ir atsargiai pašildo. Raudona spalva rodo cirkonio esant.

126. BERILIS

Metalinis berilis ištirpsta prask. rūgštyse ir šarmuose, bet amoniakas jo neveikia.

Stiprių rūgščių berilio druskos vandeniniuose tirpaluose smarkiai hidrolizuojasi.

Savo junginiuose berilis visada būna dvivalentis.

Šarmai, amonio sulfidas ir amoniakas išskiria baltas, drebučių pavidalo nuosėdas:

$$BeSO_4 + 2NaOH = Be(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Naujai pagamintos kambario temperatūroje berilio hidroksido nuosėdos lengvai tirpsta rūgštyse, šarmuose ir amonio bei šarminių metalų karbonatų tirpaluose:

$$Be(OH)_2 + 2HCl = BeCl_2 + 2H_2O;$$

$$Be(OH)_2 + 2KOH = K_2BeO_2 + 2H_2O.$$

Virimo temperatūroje pagamintas berilio hidroksidas nebeturi drebučių pavidalo, nebesudaro koloidinių tirpalų ir sunkiau betirpsta rūgštyse.

Amonio karbonatas ir kalio bei natrio hidrokarbonatai išskiria baltas berilio oksikarbonato nuosėdas, tirpstančias amonio karbonato pertekliuje. Virinant tokį tirpalą, vėl išsiskiria oksikarbonato nuosėdų.

Berilio atskyrimas nuo aliuminio remiasi berilio chlorido tirpumu eterio ir druskos rūgšties mišinyje.

Berilio oksido, hidroksido ir oksikarbonato nuosėdas ištirpina šiltoje 6-N druskos rūgštyje ir prideda pusantro tūrio

eterio. Mėgintuvėlį su mišiniu aušina šaltame vandenyje ir leidžia HCl dujų. Pagaliau mėgintuvėlį užkemša ir laiko 15 minučių. Paskui filtruoja per užgrūdytą filtrą ar filtruojamąjį tiglį. Į filtratą patenka visas berilis, o ant filtro lieka $AlCl_3 . 6H_2O$, NaCl ir t. t.

Berilio atskyrimas nuo Zn, U, Ti ir Al remiasi berilio oksiacetato tirpumu chloroforme. Berilio oksiacetatas — $BeO . 3Be(CHCOO)_2$ gaunamas, garinant berilio oksidą, hidroksidą ar oksikarbonatą drauge su konc. acto rūgštimi iki sauso.

Tiriamas nuosėdas apipila 6-N acto rūgštimi, sukoncentruoja iki 0,5 ml, prideda 5—10 ml 100% acto rūgšties ir garina iki sauso. Liekanas apipila 10 ml chloroformo, trina stikline lazdele ir filtruoja per sausą filtrą. Į filtratą patenka visas berilis ir truputis cinko. Cinko pėdsakams pašalinti filtratą suplaka dalomame piltuvėlyje su 10 ml vandens ir atskiria vandens sluoksnį, į kurį ir patenka cinko pėdsakai.

Išgarinę chloroformą visai sausai, liekanas ištirpina 6-N azoto rūgštyje, praskiedžia vandeniu, pašarmina amoniaku ir pašildo. Baltos nuosėdos rodo berilio esant.

Pastabos. Filtruojant chloroformą, filtras uždengiamas laikrodžio stiklu, kad lėčiau tegaruotų chloroformas.

Vanduo išekstrahuoja iš chloroformo ne tik cinko, bet ir kitų metalų pėdsakus. Berilio čia mažai tepatenka į vandenį.

Reakcija su 1. 2. 5. 8. — tetraoksiantrachinonu. Į tiriamąjį tirpalą, kuriame šarmų koncentracija turi būti 0,25-N, įpila kelis lašus 1. 2. 5. 8. — tetraoksiantrachinono 0,05% tirpalo 0,25-N natrio šarmuose. Berilio esant, atsiranda rugiagėlių spalva. Berilis aptinkamas, kai jo yra bent 0,000 5 mg 1 ml tirpalo, tačiau amonio druskos ir ypač tartaratai mažina reakcijos jautrumą net iki 7 sykių.

Pastabos. Jei yra aliuminio, reikia reakciją atlikti stipriau šarminguose tirpaluose (0,5-N). Pažymėtina, kad esant aliuminio ir tartaratų drauge, tos reakcijos visai negalima vartoti.

Varis, nikelis ir kobaltas kenkia reakcijai, tačiau pridėjus cianido, pasidaro tų metalų kompleksiniai cianidai (bespalviai arba beveik bespalviai), tuomet berilio reakcija vėl esti ryški.

Geležis labai kenkia reakcijai.

Esant tiriamame tirpale magnio, reikia suardyti jo hidroksido sudarytus rugiagėlių spalvos junginius (lakus) oksidinant. Tuomet reakciją atlieka tokiu būdu. 10 ml tiriamojo tirpalo, atpalaiduoto nuo aliuminio ir geležies ir neutralinto amoniaku, suleidžia su keliais lašais 1. 2. 5. 8. — teraoksiantrachinono 0,05% tirpalo ir prideda keletą lašų 2-N amoniako. Atsiradus rugiagėlių spalvai, prideda 10 lašų konc. amoniako, 5 ml bromo vandens ir suplaka. Esant tik magnio, rugiagėlių spalva visai pranyksta, o esant berilio, ji lieka. Be to, netrukus išsiskiria kuokštuotų mėlynai violetinės spalvos nuosėdų.

127. CERIS

Metalinis ceris lengvai ištirpsta rūgštyse. Net karštas vanduo jį šiek tiek veikia. Cerio junginiai taip pat nesunkiai ištirpsta rūgštyse, CeO_2 ištirpsta rūgštyse, tik kai yra reduktorių (HJ, SO_2, $FeSO_4$, H_2O_2 ir t. t.). Kai kurie cerio mineralai susiardo tik lydomi su natrio peroksidu, kalio hidrosulfatu arba virinant su konc. sieros rūgštimi keletą valandų.

Savo junginiuose ceris būna 3-valentis ir 4-valentis.

3-valenčio cerio reakcijos

Šarmai, amonio sulfidas ir amoniakas išskiria cerio (III) druskų tirpaluose baltas, rūgštyse tirpstančias nuosėdas:

$$Ce(NO_3)_3 + 3KOH = Ce(OH)_3 + 3KNO_3.$$

Nuosėdų nepasidaro, esant tirpale nelakiųjų organinių rūgščių, kaip vynuogių ar citrinos rūgšties.

Oksidatoriai cerio (III) hidroksidą lengvai paverčia cerio (IV) hidroksidu. Jau oro deguonis gali oksiduoti kalbamas nuosėdas. Dėl tos priežasties nuosėdos būdamos ore, įgauna iš pradžių violetinę, o paskui geltoną spalvą.

Amonio ir šarminių metalų karbonatai išskiria baltas $Ce_2(CO_3)_3$ nuosėdas, tirpstančias rūgštyse.

Oksalatai išskiria cerio oksalato nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse.

Cerio atskyrimas nuo fosforo rūgšties, titano ir cirkonio. Tiriamąjį tirpalą veikia iš pradžių sieros vandeniliu, pasidariu-

sias nuosėdas nufiltruoja, filtratą pavirina (H_2S pašalinti) ir veikia amoniaku bei amonio chloridu. Gautas nuosėdas ištirpina prask. druskos rūgštyje ir taip sutvarko tirpalą, kad 10 ml būtų ne daugiau kaip 2 g cerio oksido ir kad HCl koncentracija būtų ne didesnė kaip 0,5-N. Taip paruoštą tirpalą pašildo iki 60° ir prideda po 0,3 g oksalo rūgšties kas 10 ml tirpalo. Mišinį palieka 20 valandų (jei galima prie 60°) ir paskui filtruoja. Jei čia būtų daug cirkonio, titano ir fosforo rūgšties, tai oksalatų nuosėdas sudegina ir iškaitina tiglyje, liekanas tirpina druskos rūgštyje ir vėl pakartoja oksalato nusodinimą.

Pastabos. Kalcis, stroncis ir baris čia taip pat patenka į cerio oksalato nuosėdas.

Oksalato metodas nėra tobulas ir dalis cerio gali likti tirpale, ypač jei mineralinės rūgšties koncentracija būtų kiek didesnė.

Fluoro vandenilis išskiria iš neutralių ir silpnai parūgštintų tirpalų baltas CeF_3 nuosėdas, netirpstančias fluoro vandenilio pertekliuje. Čia išryškėja cerio skirtumas nuo Al, Cr, Fe, Mn, Zn, Ni, Co ir ypač nuo Zr, Ti, U ir Be.

Cerio atskyrimas nuo Zr, Ti, U, Be ir iš dalies nuo Al, Cr, Fe, Mn, Zn, Ni ir Co. Tų elementų hidroksidų event. oksidų ar oksidruskių nuosėdas apipila 5—10 ml 6-N druskos rūgšties, mišinį išgarina beveik iki sauso, o paskui nuplauna vandeniu į platinos tiglį ar lėkštelę ir išgarina visai sausai. Liekanas apipila 2 ml vandens, prideda 2 ml konc. HF, 3 ml 2-N druskos rūgšties ir 7 ml vandens ir pašildo 5 minutes ant vandens vonios. Baltos nuosėdos rodo, kad esama cerio. Nuosėdoms nufiltruoti čia vartojamas kietos gumos piltuvėlis. Ant filtro lieka visas ar beveik visas ceris, o į filtratą patenka visi kalbėtieji elementai.

Pastaba. Jei tiriamame tirpale būtų magnio bei kalcio, tai jie taip pat liktų drauge su ceriu. Nuosėdose gali likti iš dalies dar bario ir stroncio. Cinko, nikelio, kobalto bei mangano pėdsakai čia taip pat gali likti nuosėdose.

Vandenilio peroksidas amoniakiniame tarpe oksiduoja 3-valentį cerį iki tamsiai geltonos ar oranžinės spalvos netirpių produktų: $CeO_2 . H_2O_2$, $Ce(OH)_3OOH$. Tatai yra visų jautriausia ceriui aptikti reakcija.

Geležis ir kiti metalai, duodantieji tomis sąlygomis spalvotų nuosėdų, turi būti pašalinti.

Rūgščiame tarpe vandenilio peroksidas neveikia 3-valenčio cerio.

Neutraliame tarpe H_2O_2 oksiduoja 3-valentį cerį iki 4-valenčio ir ryšium su tuo atsiranda geltona ar raudonai geltona spalva. Pridėtas chininas labai paryškina reakciją.

Reakcijai atlikti imama neutralus tirpalas, pridedama 30% vandenilio peroksido ir gana daug kieto chinino chlorido. Cerio esant, atsiranda geltona ar raudonai geltona spalva.

Pastabos. Reakciją galima atlikti ir su kietu nitratu, lašinant H_2O_2 ir pridedant sauso chinino chlorido.

Toris ir cirkonis kliudo reakcijai, o titanas mažina jos jautrumą.

4-valenčio cerio reakcijos

4-valenčio cerio druskų tirpalai yra visuomet nudažyti oranžine ar geltona spalva. Tos druskos labai linkusios hidrolizuotis ir virsti oksidruskėmis, kurios lengvai sudaro koloidinius tirpalus. Azoto rūgštis greitai tuos zolius ištirpina.

4-valenčio cerio druskos rūgščiame tarpe lengvai redukuojamos iki 3-valenčio cerio junginių. Redukuoti galima įvairiais reduktoriais, pvz. SO_2, H_2O_2, HNO_2, $H_2C_2O_4$, $SnCl_2$, HBr, HJ, $FeSO_4$, H_2S ir t. t. Net druskos rūgštis čia veikia kaip reduktorius. Redukcijai pasibaigus, pranyksta ir būdinga 4-valenčio cerio spalva.

Pažymėtina, jog šarminiame tarpe vyksta grįžtamas procesas ir 3-valentis ceris lengvai čia oksiduojasi iki 4-valenčio.

Benzidino reakcija. 4-valenčio cerio hidroksidas oksiduoja benzidiną iki mėlynos spalvos produktų.

Tiriamąjį tirpalą suleidžia su šarmais, pavirina ir filtruoja. Skystimui išvarvėjus iš filtro, lašinami ant filtro nuosėdų keli lašai benzidino tirpalo acto rūgštyje. Mėlyna spalva rodo, kad esama cerio.

Pastabos. Ši reakcija yra labai jautri, tačiau jai labai kenkia manganas, kobaltas, nikelis, auksas, platina, chromatas ir pagaliau didesni geležies kiekiai.

Jei tirpale būtų ir 3-valentis ceris, tai šarmų ir oro deguonies poveikiu pasidaro $Ce(OH)_4$ ir reakcija pasiseka.

Sausos reakcijos. Redukcijos stiklelių cerio junginiai nenudažo. Fosforo druskos ir borakso oksidacijos stikleliai, būdami karšti, cerio nudažomi geltonai oranžine spalva, o ataušę — neaiškiai geltona spalva.

128. TORIS

Metalinis toris lengvai tirpsta mineralinėse rūgštyse, azoto rūgštis jį pasyvuoja.

Analizėje pasitaiko tik 4-valentis toris.

Šarmai, amonio sulfidas ir amoniakas išskiria baltas torio hidroksido nuosėdas:

$$Th(NO_3)_4 + 4KOH = Th(OH)_4 + 4KNO_3.$$

Esant tirpale organinių oksirūgščių, torio hidroksidas neišsiskiria. Torio hidroksidas neištirpsta šarmų pertekliuje, bet ištirpsta prask. rūgštyse.

Kaitinamas hidroksidas virsta ThO_2, kuris paverčiamas tirpiu sulfatu, lydant su $NaHSO_4$ arba virinant su konc. sieros rūgštimi. Naujai nusodintas torio hidroksidas lengvai sudaro koloidinius tirpalus.

Šarminių metalų ir amonio karbonatai nusodina baltą torio karbonatą, tirpstantį reagento pertekliuje. Toksai tirpalas šildomas susidrumsčia, o ataušęs vėl tampa skaidrus. Amoniakas iš tokių tirpalų nuosėdų neišskiria.

Kalio sulfatas iš pradžių tik nežymiai sudrumsčia tirpalą, bet su laiku visas toris išsiskiria $K_2Th(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ pavidalu. Iš pradžių nuosėdos būna kuokštuotos, bet vėliau virsta smulkiai kristalinėmis. Virimo temperatūroje išsiskyrusios nuosėdos turi $K_8Th(SO_4)_6 \cdot 2H_2O$ sudėtį. Abi tos druskos netirpsta kalio sulfato tirpale, sunkiai tirpsta prask. druskos rūgštyje ir pamažu ištirpsta dideliame vandens kiekyje. Atitinkami natrio junginiai yra tirpūs.

Oksalo rūgštis išskiria iš ne labai rūgščių tirpalų baltą kristalinį oksalatą, beveik netirpstantį oksalo rūgštyje ir prask. mineralinėse rūgštyse, bet tirpstantį amonio oksalate virimo temperatūroje.

Fluoro vandenilis praskiestuose torio druskų tirpaluose nusodina didelio tūrio $ThF_4 . 4H_2O$ nuosėdas, netirpstančias fluoro vandenilio pertekliuje.

Vandenilio peroksidas silpnai rūgščiuose tirpaluose išskiria baltas torio peroksihidrato — $HOOTh(OH)_3$ nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse.

129. TANTALAS

Metalinis tantalas beveik netirpsta druskos, azoto ir sieros rūgštyse. Fluoro vandenilio rūgštis pamažu tirpina metalinį tantalą. Paprastai, pasitaiko 5-valenčio tantalo junginiai. Tantalo pentoksidas arba tantalo rūgštis yra linkusi sudaryti kompleksus; be to, ji lengvai polimerinasi iki polirūgščių. Kaitintas Ta_2O_5 nebetirpsta rūgštyse. Jisai paverčiamas tirpiu, lydant su kalio pirosulfatu. Tantalo pentoksidas lydomas su soda virsta heksatantalatu — $Na_8Ta_6O_{19} . 16H_2O$. Natrio heksatantalas mažai tetirpsta vandenyje ir visai netirpsta natrio šarmuose, o atitinkama kalio druska tirpsta vandenyje ir kalio šarmų tirpale. Tantalatų tirpalai yra smarkiai hidrolizuoti. Leidžiant į tokius tirpalus anglies dioksido, išsiskiria tantalo rūgštis — $Ta_2O_5 . aq$ (skirtumas nuo Nb).

Kitų metalų tantalatai vandenyje netirpsta.

Tantalo pentoksidas redukuojamas vandeniliu aukštoje temperatūroje virsta tamsios spalvos labai nereaktingu Ta_2O_4.

Sieros rūgštis išskiria iš tantalato tirpalų netirpią tantalo rūgštį. Praskiestos sieros rūgšties išskirta tantalo rūgštis, šildoma konc. sieros rūgštyje ištirpsta, bet kambario temperatūroje vėl išsiskiria (skirtumas nuo Nb).

Druskos ir azoto rūgštys iš pradžių išskiria nuosėdas, tirpstančias reagento pertekliuje.

Sieros ir anglies dioksidai išskiria iš šarminių tirpalų tantalo rūgštį.

Amoniakas ir amonio sulfidas išskiria iš rūgščių tirpalų tantalo rūgštį.

Natrio karbonatas išskiria iš rūgščių tirpalų tantalo rūgštį, tirpstančią reagento pertekliuje.

Vandenilio peroksidas, esant rūgščių ar šarmų, lengvai ištirpina tantalo rūgštį, kurią galima išskirti iš tirpalo tik suardžius H_2O_2.

Kalio rodanidas ir geležies (III) heksacianidas išskiria baltas nuosėdas.

Kalio geležies (II) heksacianidas išskiria gelsvas nuosėdas, ruduojančias nuo amoniako.

Reakcija su kalio fluoridu. Tantalo rūgštis ištirpinama fluoro vandenilio rūgštyje ir pridedama kalio fluorido. Esant tantalo, išsiskiria mažai tirpūs (1 : 200) K_2TaF_7 kristalai rombinių adatėlių pavidalu. Virinant kalio tantalo fluorido tirpalą, išsiskiria labai sunkiai tirpus oksifluoridas — $K_4Ta_4O_5F_{14}$.

Pastaba. Toji reakcija įgalina aptikti tantalą šalia niobio.

130. NIOBIS

Metalinis niobis yra panašus į tantalą su tuo tik skirtumu, kad rūgštys lengviau veikia niobį negu tantalą. Svarbiausias niobio oksidas yra Nb_2O_5. Tatai yra amfoterinis oksidas, bet rūgšties prigimtis pasireiškia jame ryškiau negu šarmo. Redukuojamas niobio pentoksidas virsta Nb_2O_4 arba Nb_2O_3. Kaitintas niobio pentoksidas nebetirpsta rūgštyse. Sulydytas su kalio pirosulfatu, ištirpsta šaltame vandenyje, bet aukštesnėje temperatūroje vėl išskiria niobio rūgštį. Sulydytas su kalio šarmais ar kalio karbonatu virsta vandenyje tirpiu kalio heksaniobatu — $K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$. Atitinkama natrio druska taip pat tirpsta vandenyje, bet netirpsta natrio šarmų tirpale. Vandeniniai niobatų tirpalai lengvai hidrolizuojasi ir gamina niobio polirūgščių zolius:

$$Na_8Nb_6O_{19} + 8H_2O = 8NaOH + H_8Nb_6O_{19}.$$

Rūgštys išskiria iš niobatų tirpalų baltą amorfinę niobio rūgštį — mažai tetirpstančią rūgščių pertekliuje. Karštoje konc. sieros rūgštyje ištirpusi niobio rūgštis, tirpalui ataušus, neišsiskiria (skirtumas nuo Ta) net skiedžiant vandeniu. Virinant tokius praskiestus tirpalus, išsiskiria niobio rūgštis. Taip

išsiskyrusi niobio rūgštis būna labai smulki ir nesiduoda filtruojama. Tačiau neutralinant rūgštį amoniaku, išsiskyrusi niobio rūgštis esti stambių, gerai filtruojamų kuokštų pavidalu. Niobio rūgšties tirpalas sieros rūgštyje, suleistas su konc. amonio sulfato tirpalu ir virinamas, neišskiria nuosėdų (skirtumas nuo Ta).

Sieros dioksidas išskiria niobio rūgštį šarminiuose tirpaluose.

Anglies dioksidas šarminiuose tirpaluose sudaro niobio rūgšties zolį, kuris, laikui bėgant, koaguliuojasi. Jei lydant niobio rūgštį su soda pridedama salietros, tai tokios sulydytos masės tirpale anglies dioksidas sudaro labai patvarius niobio rūgšties zolius. Tuo būdu galima atskirti niobį nuo tantalo.

Amoniakas ir amonio sulfidas išskiria iš sieros rūgšties tirpalo niobio rūgštį, tirpstančią fluoro vandenilio rūgštyje.

Vandenilio peroksidas lengvai ištirpina naujai išskirtą niobio rūgštį, esant šarmų arba rūgščių. Iš tokių tirpalų galima išskirti niobio rūgštį tik suardžius vandenilio peroksidą.

Kalio geležies (II) heksacianidas išskiria pilkai žalias nuosėdas.

Atskyrimas niobio nuo tantalo. Niobio ir tantalo rūgščių mišinį ištirpina dideliame fluoro vandenilio kiekyje, prideda kalio fluorido ir pavirina. Į nuosėdas patenka kalio tantalo fluoridas ir oksifluoridas, o tirpale lieka kalio niobio fluoridas — K_2NbF_7 ir oksifluoridas — K_2NbOF_5.

Reakcija su cinku. Niobatų tirpalus 6-N sieros rūgštyje veikiant cinku, atsiranda mėlyna spalva, 12—20-N sieros rūgštyje — atsiranda ruda spalva, o labai praskiestuose tirpaluose atsiranda silpnai žalia spalva.

Sausos reakcijos. Fosforo druskos stiklelis redukcijos liepsnoj priklausomai niobio junginių kiekio, nusidažo mėlyna, violetine arba ruda spalva. Pridėjus $FeSO_4$, stikleliai pasidaro raudoni.

Kambario temperatūroje niobio pentoksidas yra baltas, o aukštoje temperatūroje tampa geltonas. Tantalo pentoksidas visuomet esti baltas.

X. RETŲJŲ ELEMENTŲ ANALIZĖS EIGA

131. RETŲJŲ ELEMENTŲ SUSKIRSTYMAS Į ANALIZINES GRUPES

Įvairioms technikos sritims ir ypač krašto gynybai vartojama daug specialaus plieno, kurio sudėtin įeina visa eilė retųjų elementų. Tarybinė priešakinė technika, vartodama W, V, Mo ir kitokio plieno rūšis pabūklams, šarvams, prieštankiniams sviediniams ir kitokiems ginklams gaminti, neabejotinai priartino pergalę Didžiojo Tėvynės karo metu. Iš viso retųjų elementų reikšmė ir svarba didėja iš metų į metus. Tradicinis skirtumas, daromas tarp „paprastųjų" ir „retųjų" elementų, visai baigia išnykti, nes daugelis retųjų elementų šiuo metu yra nė kiek ne rečiau vartojami, kaip paprastieji elementai. Kokybinėje analizėje daromas skirtumas tarp retųjų ir paprastųjų elementų tik dėl to, kad retieji elementai nesiduoda įspraudžiami į paprastųjų elementų analizės eigos rėmus. Taigi retųjų elementų buvimas tiriamojoje medžiagoje kartais labai pakeičia įprastinę analizės eigą. Ir iš viso tenka pasakyti, kad esant retųjų elementų, neturime griežtai išdirbtos analizės eigos ir čia, kaip anionų analizėje, yra daugiau vietos ir galimybių analitiko sumanumui ir sugebėjimams pasireikšti.

Kadangi greta retųjų elementų esti visada ir paprastųjų elementų, tai prie retųjų elementų grupių tenka priskirti ir atitinkamus paprastuosius elementus. Grupiniai reagentai čia neturi tokios didelės reikšmės kaip paprastuosiuose elementuose. Elementų suskirstymas į grupes nėra griežtas ir, be to, jisai gali būti įvairiai atliktas.

Čia nagrinėjama analizės eiga, esant šiems retiesiems elementams: auksas, berilis, ceris, cirkonis, molibdenas, niobis, paladis, platina, selenas, talis, tantalas, teluris, titanas, toris, vanadis, volframas ir uranas.

Turint galvoje ir visus jau išnagrinėtus paprastuosius elementus, sudaroma 13 atskirų analizinių grupių, būtent:

I arba seleno grupė — Se, As;

II „ volframo „ — W, Sb, Sn, Mo, V, Te;

III „ titano „ — Ti, Zr, Bi, Nb, Ta, V;

IV „ aukso „ — Au, Hg, Pt, Pd;

V „ sidabro „ — Ag, Pb, Tl;

VI „ telurio „ — Te, Mo;

VII „ vario „ — Cu, Pb, Bi, Cd;

VIII „ aliuminio „ — Al, Cr, U, V, Zn, Be, W;

IX „ nikelio „ — Ni, Mn, Zn, Co, Fe;

X „ cirkonio „ — Zr, Ti;

XI „ cerio „ — Ce, (lantanidai), Th;

XII „ bario „ — Ba, Sr, Ca;

XIII, arba šarminių metalų, grupė — Mg, K, Na, Li.

Kai tiriamojoje medžiagoje yra tik vienas kitas iš retųjų elementų, tai dažniausiai analizuojama pagal paprastųjų kationų analizės eigą, o retieji elementai identifikuojami specifinėmis reakcijomis. Dėl tos priežasties retųjų elementų analizėje jų specifinės reakcijos yra svarbesnės negu paprastiesiems kationams.

26 lent. **Retųjų elementų suskirstymo į grupes schema**

Tiriamoji medžiaga destiliuojama iš 9-N bromo vandenilio ir bromo mišinio.

Destiliate esti I arba selėno grupė — Se, As (bromidai).

Likusią medžiagą garina su HNO_3 ir $HClO_4$, kol dalis $HClO_4$ išgaruoja. Paskui ataušina, deda konc. HCOOH, virina ir filtruoja.

Nuosėdose esti: II arba volframo grupė — W, Sb, Sn, Mo, V, Te (oksidai bei fosfatai); III arba titano grupė — Ti, Zr, Bi, Nb, Ta (oksidai bei fosfatai); IV arba aukso grupė — Au, Hg, Pt, Pd (palaidi).

Filtratą garina, prideda HBr ir filtruoja.

Nuosėdose esti V arba sidabro grupė — Ag, Pb, Tl (bromidai).

Filtratą veikia H_2S ir filtruoja

Nuosėdose esti VI arba telūrio grupė — Te, Mo (sulfidai); VII arba vario grupė — Cu, Pb, Bi, Cd (sulfidai).

Filtrate atskiria fosforo rūgštį, veikia amoniaku ir sieros vandeniliu ir filtruoja.

Nuosėdose esti VIII arba aliuminio grupė — Al, Cr, U, V, Zn, Be, W (hidroksidai bei sulfidai); IX arba nikelio grupė — Ni, Mn, Zn, Co, Fe, (sulfidai); X arba cirkonio grupė — Zr, Ti (hidroksidai); XI arba cerio grupė — Ce, Th (hidroksidai).

Filtrate esti XII ir XIII arba bario ir šarminių metalų grupės — Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na, Li.

Identifikuojant retuosius elementus atskiromis reakcijomis įprastinėje paprastųjų elementų analizės eigoje, tenka juos suskirstyti pagal paprastųjų elementų (kationų) analizines grupes. Pagal klasiškąjį retųjų elementų skirstymą analizinėje chemijoje visi jie patenka į sieros vandenilio ir amonio sulfido grupes, būtent:

Sieros vandenilio grupė	Amonio sulfido grupė
auksas	berilis
molibdenas	ceris
paladis	cirkonis
platina	niobis
selenas	tantalas
talis	titanas
teluris	toris
vanadis	uranas
volframas	

Tačiau sieros vandenilis griežtai tų grupių neatskiria, ypač turint vien tik retuosius elementus tirpale. Kai retieji elementai esti drauge su paprastaisiais elementais, tai nusėsdami paprastųjų elementų sulfidai suima iš dalies ir atitinkamos grupės retųjų metalų sulfidus, event. hidroksidus. Tuo būdu, kad ir ne pilnai, bet vis tik dalis esančių tirpale retųjų elementų patenka į tas grupes ir gali būti identifikuoti.

132. MEDŽIAGOS PARUOŠIMAS ANALIZEI

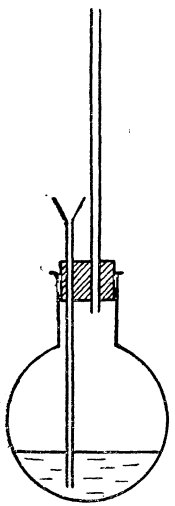
Kai tiriamoji medžiaga yra tirpi rūgštyse ir kai joje nėra organinių medžiagų, ji imama tiesiog pirmajai grupei atskirti. Kai tiriamoji medžiaga neištirpsta rūgštyse, ją ardo garindami su bromo vandenilio ir bromo mišiniu, paskui su fluoro vandeniliu ir pagaliau su perchloro rūgšties ir azoto rūgšties mišiniu. Jei ir tuo būdu nepavyksta visai suardyti netirpią medžiagą, tai lydo ją su kalio pirosulfatu ar natrio peroksidu, kaip 57 psk. aprašyta.

Organinių junginių suardymas. Esant tiriamojoje medžiagoje organinių junginių, juos reikia visų pirma suardyti. Į porcelianinę lėkštę deda 0,5—1 g tiriamosios medžiagos, pripila 5 ml 9-N perchloro rūgšties ir šildo ant vandens vonios. Paskui prideda lašais 1 ml konc. azoto rūgšties, uždengia lėkštelę laikrodžio stiklu ir vėl šildo ant vandens vonios (tik ne ant liepsnos!). Po to mažomis porcijomis prideda dar 2—3 ml konc. azoto rūgšties ir šildo ant vandens vonios, kol nustoja ėję rudi azoto oksidų garai. Taip paruoštą mišinį galima jau garinti ant tinklelio. Jei čia atsirastų prisvilusios juodos medžiagos, lėkštelę ataušina, prideda 1—2 ml konc. azoto rūgšties ir 3 ml 9-N perchloro rūgšties ir garina, kol nebelieka prisvilusios medžiagos. Pagaliau mišinį išgarina iki 1—2 ml.

Pastabos. Suardant organinius junginius $HClO_4$ ir HNO_3 mišiniu, yra stipraus sprogimo pavojus. Sprogimo išvengiama, ilgą laiką šildant ant vandens vonios ir tik po to ant tinklelio. Kadangi šioks toks sprogimo pavojus vis tiek lieka, tai garinti reikia nuošalioje vietoje, kad įvykus sprogimui niekas nebūtų sužeistas.

Sieros rūgštis čia veiktų panašiai, kaip perchloro rūgštis, tik kiek silpniau. Be to, vartojant sieros rūgštį (žr. 57 psk.) susidaro komplikacijų, nes pasigamina netirpūs Ba, Sr, Pb (Cr) sulfatai. Sieros rūgštis reikalauja aukštesnės temperatūros, kurioje gali išlėkti kai kurie lakūs junginiai (Hg).

Netirpių medžiagų suardymas. Atpalaiduotą nuo organinių junginių tiriamąją medžiagą perkelia į 50—100 ml gero stiklo apvaliu dugnu kolbutę su kamščiu ir su dviem vamzdeliais. Piltuvėlio pavidalu vamzdelis siekia kolbutės dugną (skystimui įpilti), o antrasis 0,8—1 cm diametro vamzdelis eina 60—100 cm aukštyn ir atstoja šaldytuvą (29 pav.), be to, jisai įleistas į mėgintuvėlį su 5 ml bromo vandens.



29 pav. Netirpių medžiagų ardymas

Pro piltuvėlio pavidalo vamzdelį įpila į kolbutę 10 ml 9-N bromo vandenilio ir virina 10 minučių. Jei tiriamoji medžiaga neištirpsta, ataušina, prideda 0,5 ml bromo ir dar 10 min. šildo ant vandens vonios. Tatai pakartoja iki trijų kartų. Jei šildymo metu išnyksta kolbutėje bromo spalva, įlašina bromo pro piltuvėlį. Pagaliau mišinį ataušina ir, esant nuosėdų, filtruoja pro užgrūdintą ir fluoro vandeniliu išplautą filtrą į destiliavimui skirtą kolbutę. Mėgintuvėlį su bromo vandeniu ir kondensuotais garais supila į destiliavimo kolbutę (133 psk.). Liekanas ant filtro perplauna 9-N bromo vandeniliu ir karštu vandeniu, išpildami lauk perplaunamąjį skystimą.

Nufiltruotas nuosėdas išdžiovina drauge su filtru, perpila į porceliano lėkštelę, o filtrą su nuosėdų likučiais sudegina ant tiglio dangtelio ir pelenus prijungia prie lėkštėj esančių nuosėdų. Nuosėdas apipila 2 ml konc. azoto rūgšties, išgarina sausai ir suplauna vandeniu į platinos tiglį. Vandenį išgarina, prideda į tiglį 10—12 ml konc. HF, uždengia platininiu dangteliu ir pašildo 15 min. ant vandens vonios. Po to pila į tiglį 3 ml 9-N perchloro rūgšties ir 2 ml konc. azoto rūgšties,

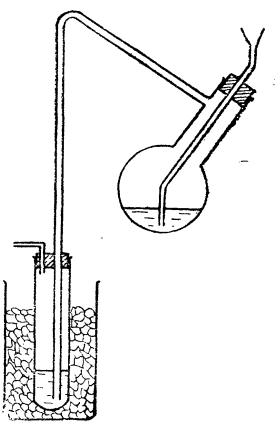
pašildo ant vandens vonios, nuima dangtelį ir garina ant degiklio 5—10 min. Jei neištirpsta, prideda pakartotinai perchloro rūgšties ir vis garina žiūrėdami, kad skystimo tūris tiglyje netaptų mažesnis kaip 2 ml. Pagaliau išgarina beveik sausai ir tiglio turinį suplauna į destiliavimo kolbutę, pavartodami ne daugiau kaip 2—3 ml vandens (29 pav. 133 psk.).

Pastabos. Suardant netirpias medžiagas, galima būtų vartoti HCl vietoj HBr, bet bromo vandenilis geriau suardo ir ištirpina kai kuriuos junginius, negu HCl. Be to, bromidai (Se, As) lengviau atskiriami vieni nuo kitų analizės eigoje.

Veikiant HF, suardomi silikatai, o pridėtos azoto ir perchloro rūgštys sulaiko lakius metalų fluoridus.

133. SELENO GRUPĖ

Atpalaiduota nuo organinių junginių ir paversta tirpia (pagal 132 psk.) tiriamoji medžiaga surenkama 30 pav. pavaizduotoje destiliavimo kolbutėje. Į mėgintuvėlį įpilama 5 ml bromo vandens. Mėgintuvėlis aušinamas ledu, o kolba atsargiai šildoma, laikas nuo laiko supurtant. Destiliacija nutraukiama, kai kolboj belieka 3 ml skystimo. Palyginimui reikia paimti kitą tokią kolbą su 3 ml vandens.



30 pav. Seleno ir arseno atskyrimas

Mėgintuvėlyje surinktame destiliate esti As ir Se bromidai, o kolboje lieka visi kiti elementai.

Pastabos. Destiliuoti reikia atsargiai, kad skystimas neįtikštų į mėgintuvą. Jei kiek skystimo permestų į mėgintuvą, tai destiliatą reikia perdestiliuoti dar kartą.

Aprašytu būdu destiliuojant, kolboje gali likti pėdsakai arseno ir seleno. Kita vertus, esant daug stibio ir alavo, $SbBr_3$ ir $SnBr_4$ pėdsakai gali patekti į destiliatą.

Destiliuojant beveik sausai, patenka į destiliatą žymūs stibio ir alavo kiekiai.

Seleno atskyrimas ir identifikavimas. Jei surinkto mėgintuvėlyje destiliato spalva rodo esant daug palaido bromo, tai lašina natrio hidrosulfito — $NaHSO_3$ tirpalo bromo kiekiui sumažinti. Tačiau turi likti dar ir palaido bromo. Tatai patikrinama mišinį pašildžius ir suplakus: esant bromo, turi likti gelsva spalva. Skystimą iš mėgintuvėlio perpila į kolbutę, pripila 1—2 ml konc. hidroksilamino chlorido — $NH_2 . OH . HCl$ tirpalo, uždengia kolbutę laikrodžio stiklu ir pašildo ant vandens vonios 5—10 minučių. Jei yra seleno, atsiranda raudonų, o paskui tamsios spalvos nuosėdų. Jei tokių nuosėdų atsiranda daug, tai dar deda hidroksilamino ir pašildo ant vandens vonios. Pagaliau mišinį aušina ir filtruoja. Filtrate esti arsenas.

Arseno identifikavimas. Filtratas pašarminamas konc. amoniaku ir išgarinamas beveik sausai. Liekanos apipilamos konc. azoto rūgštimi ir garinama dar kartą beveik sausai. Liekanos apipilamos 2—3 ml vandens ir 2—3 ml konc. amoniako ir neištirpusios nuosėdos nufiltruojamos. Skaidrus filtratas perpilamas į mėgintuvėlį ir pridedama magnio druskos tirpalo (žr. 32 psk.). Jei yra arseno, išsiskiria baltos $MgNH_4AsO_4$ nuosėdos.

Patikrinamai reakcijai atlikti nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos 2—3 ml vandens ir apipilamos 1 ml silpnai acto rūgštimi parūgštintu 1-N sidabro nitrato tirpalu. Jei yra arseno, atsiranda tamsiai raudona sidabro arsenato spalva.

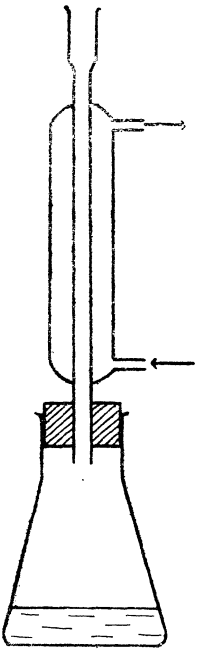
Pastaba. Arsenui identifikuoti tiktų ir Betendorfo reakcija (žr. 32 psk.), jei tiriamoje medžiagoje ištikrųjų nebebūtų nei seleno, nei telurio, kliudančių tai reakcijai.

134. VOLFRAMO, TITANO IR AUKSO GRUPIŲ ATSKYRIMAS

Tų trijų grupių atskyrimas nuo likusių kitų grupių (V—XIII) remiasi perchloro ir skruzdžių rūgšties veikimu, dėl kurio tų trijų grupių elementai išsiskiria į nuosėdas.

Likusi destiliacijos kolbutėje medžiaga (nudestiliavus Se ir As) apipilama 4 ml konc. azoto rūgšties ir virinama (toje pačioje kolbutėje), kol nugaruoja pusė skystimo. Po to pila į kolbutę 5 ml 9-N perchloro rūgšties ir garina, kol lieka kol-

butėje tik apie 3 ml tirpalo. Paskui kolbutė ataušinama, pripilama 10 ml 12-N skruzdžių rūgšties ir visa perpilama į 50 ml Erlenmeierio kolbutę. Į kolbutę įstatomas apverstas šaldytuvas (31 pav.), pavirinama 15 minučių ir dar karštas skystimas filtruojamas per užgrūdintą ir fluoro vandeniliu išplautą filtrą. Nuosėdos perplaunamos ant filtro 2—4 ml verdančio vandens, kuris suleidžiamas į filtratą.



31 pav. Virinimas su šaldytuvu

Nuosėdose (A) esti volframo, titano, aukso grupės ir iki šiol nesuardytos liekanos.

Filtrate (B) — visos likusios (V—XIII) grupės.

Volframo ir titano grupių atskyrimas nuo aukso grupės. Visų trijų grupių nuosėdas (A) perkelia į platinos lėkštelę ar tiglį, pripila 5—10 ml konc. fluoro vandenilio ir šildo 10 minučių ant vandens vonios. Paskui ataušina, filtruoja per užgrūdintą filtrą vartodami kietos gumos piltuvėlį ir rinkdami filtratą į platinos indą.

Nuosėdos (C) — aukso grupė ir nesuardyta medžiaga.

Filtratas (D) — volframo ir titano grupės elementų fluoridai.

Titano ir volframo grupių perskyrimas. Į aukso grupės filtratą (D), esantį platinos inde, deda 4 ml konc. sieros rūgšties ir mišinį garina ant liepsnos, kol išgaruoja didesnė pusė pridėtos sieros rūgšties. Kai ataušta, įlašina 5 ml šalto vandens. Taip paruoštą mišinį perkelia į 50 ml gero stiklo bonkutę, pašarmina konc. amoniaku ir prideda 10 ml 6-N amonio sulfido. Bonkutę gerai užkemša ir stropiai užriša jos kamštį, kad atsiradus spaudimui (viduje) kamštis neiššoktų. Bonkutę iki kaklelio įstato į vandenį ir šildo vandenį, kol užvirs. Jei

bonkutėje lieka gana daug nuosėdų, išima ją iš vandens, ataušina, prideda daugiau 6-N amonio sulfido, užkemša, apriša, vėl šildo vandenyje ir pagaliau virina vandenį 30 minučių. Ataušinę vandenį, išima bonkutę ir filtruoja mišinį per užgrūdytą filtrą arba per filtruojamąjį tiglių su siurbiamąja stikline. Jei nuosėdų esti gana daug arba jos būtų oranžinės bei rusvos spalvos, perkelia jas į lėkštelę, veikia jas 10 minučių 3-N šiltu amoniaku ir tuomet filtruoja. Tuo būdu molibdenas ir vanadis lengviau atsiskiria nuo titano grupės. Nuosėdas plauna ant filtro karštu vandeniu, atmesdami perplaunamąjį skystimą.

Nuosėdos (E) — titano grupė.

Filtratas (F) — volframo grupė.

Pastabos. Į titano grupę gali patekti ir vanadžio. Jei būtų nepašalintas arsenas, tai jisai patektų į volframo grupę.

27 lent. Volframo, titano ir aukso grupių atskyrimo schema

Į seleno ir arseno bromidų destiliatą dedama HNO_3 ir $HClO_4$, pavirinama, pridedama skruzdžių rūgšties, virinama ir filtruojama.

Nuosėdose esti volframo, titano ir aukso grupės. Tirpina fluoro vandenilio rūgštyje ir filtruoja.

Filtrate esti V-XIII grupės.

Nuosėdose esti aukso grupė ir dar nesuardyta medžiaga.

Filtrate esti volframo ir titano grupių fluoridai. Deda H_2SO_4, garina, praskiedžia, pašarmina NH_3, prideda $(NH_4)_2S$, šildo po spaudimu ir filtruoja.

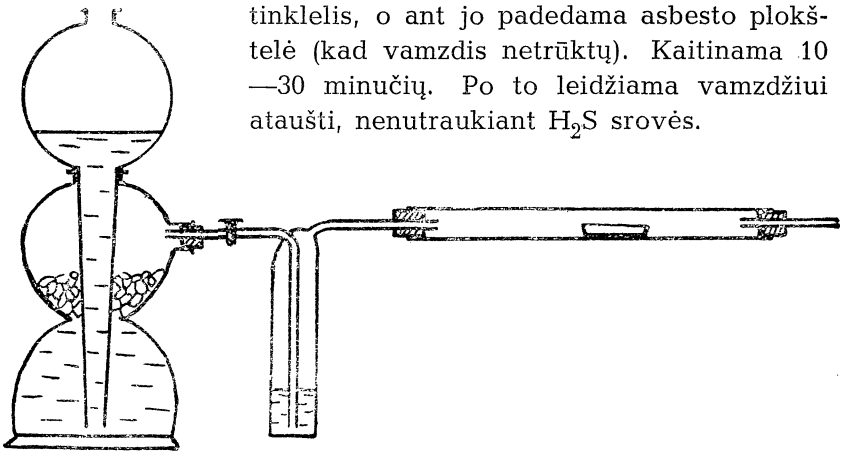
Nuosėdose — titano grupė.

Filtrate — W grupė.

135. VOLFRAMO GRUPĖ

Sb ir Sn atskyrimas nuo W, Mo, V ir Te. Titano grupės filtrate (F) (134 psk.) esti visi volframo grupės elementai tiodruskių pavidalu. Filtratas mažomis porcijomis supilamas į 40 ml 6-N sieros rūgšties, nuolat suplakant mišinį. Gautas mišinys filtruojamas per filtruojamąjį tiglį. Filtratas (A) rezervuojamas, o nuosėdos plaunamos karštu vandeniu ir išdžiovi-

namos 100—125° temperatūroje džiovinimo spintoje. Sausi sulfidai stropiai susmulkinami ir supilami į porcelianinį laivelį. Laivelis įdedamas į Jenos arba aliuminio stiklo vamzdį (apie 30 cm ilgio). Vienas vamzdžio galas sujungiamas su dujų perplaunamuoju indu, sujungtu su Kipo indu, atpalaiduojančiu sieros vandenilį (32 pav.). Antrasis vamzdžio galas užkemšamas kamščiu su nestoru stikliniu vamzdeliu. Į vamzdį paleidžiama vidutinio stiprumo sieros vandenilio srovė, ir kai sieros vandenilis išstumia iš vamzdžio orą, vamzdis įkaitinamas iki pradžios raudonos kaitros (apie 600°). Kaitinama degikliu. Kaitinimo vietoje vamzdžio apačioje pritvirtinamas geležinis tinklelis, o ant jo padedama asbesto plokštelė (kad vamzdis netrūktų). Kaitinama 10—30 minučių. Po to leidžiama vamzdžiui atšalti, nenutraukiant H_2S srovės.



32 pav. Kaitinimas dujų srovėje

Juodos liekanos laivelyje rodo esant W, Mo, V, Sb, Sn sulfidus; juodas sublimatas vamzdyje rodo esant Sb, Sn, Te; geltonas sublimatas rodo arseną ir sierą.

Nuosėdas drauge su laiveliu ir su sublimatu perkelia į mėgintuvėlį, o jei vamzdyje liktų dar sublimato, užkemša vieną vamzdžio galą guminiu kamščiu, įpila 10 ml konc. druskos rūgšties, suplaka ir supila į mėgintuvėlį su nuosėdom. Mėgintuvėlį įstato į stiklinę su vandeniu. Vandenį šildo, kol mėgintuvėlyje ima burbuliuoti ir tokioj temperatūroj palaiko 10 mi-

nučių, retkarčiais suplakdami. Pagaliau prideda 3 ml vandens, filtruoja, perplauna ir perplaunamąjį vandenį suleidžia su filtratu.

Liekanos (B) — volframas, molibdenas, teluris ir vanadis.

Filtratas (C) — stibis ir alavas. Tie du metalai identifikuojami pagal 62 psk. aprašymą.

Pastabos. Jei vamzdyje kaitinamoje medžiagoje būtų seleno, tai ir jisai sublimuotųsi. Sulfidų lakumas didėja pagal tokią eilę: SnS_2, Sb_2S_3, As_2S_3, (Te, Se, S).

Pakaitinti sieros vandenilyje volframo, molibdeno, vanadžio ir telurio sulfidai mažiau betirpsta konc. druskos rūgštyje, tuo būdu jie griežčiau atsiskiria nuo lengviau tirpių stibio ir alavo sulfidų. Kai tiriamoje medžiagoje yra ne visi tos grupės elementai, galima veikti konc. druskos rūgštimi nekaitintus sulfidus.

Volframo atskyrimas nuo Mo, Te ir V. Liekanas (B) apipila konc. azoto ir druskos rūgščių mišiniu (3 ml HCl ir 4 ml HNO_3) ir laiko ant vandens vonios, kol išgaruoja visas skystimas. Po to pripila 5—10 ml konc. druskos rūgšties, uždengia laikrodžio stiklu ir laiko 10 minučių ant vandens vonios. Skystimą išgarina ir liekanas pakaitina iki 130°. Visai sausas liekanas apipila 20—40 ml 2-N druskos rūgšties ir 5 minutes atsargiai pavirina maišydami stikline lazdele. Geltonos nuosėdos rodys volframą esant. Filtruoja.

Nuosėdose (D) esti volframas.

Filtrate (E) esti molibdenas, vanadis ir teluris.

Volframui patikrinti paima nuosėdas (D) ir su jomis atlieka reakciją su alavo dichloridu (žr. 119 psk.).

Mo ir Te identifikavimas. Molibdenui ir teluriui identifikuoti paima didesnę filtrato (E) dalį ir atlieka reakciją su kalio rodanidu ir cinku pagal 120 psk., pridėdami dar ir eterio. Molibdeno esant, atsiranda raudona spalva (kartais tik po keleto minučių).

Jei tomis sąlygomis atsiranda ant metalinio cinko juodų nuosėdų, prideda dar druskos rūgšties ir šildo, kol belieka visai maža metalinio cinko. Dabar mišinį filtruoja, perplauna

vandeniu ir paskui amoniaku su vandenilio peroksidu. Liekanas ištirpina azoto ir druskos rūgščių mišinyje, tirpalą išgarina sausai ir liekanas pavartoja telurio reakcijoms (žr. 115 psk.).

Vanadžiui identifikuoti paima filtrato (E) dalį ir atlieka reakciją su anilinu (žr. 121 psk.), o nesant molibdeno, reikia pavartoti reakciją su vandenilio peroksidu.

Pastabos. Geriau yra visų pirma atskirti vanadį nuo Mo ir Te. Tam tikslui filtratą (E) praskiedžia, veikia H_2S ir šildo po spaudimu (žr. 134 psk. Ti ir W grupių perskyrimą). Nuosėdose lieka MoS_3 ir Te, o tirpale — $VOCl_2$. Filtruoja ir filtrate identifikuoja V, o nuosėdas ištirpina HCl ir HNO_3 mišinyje ir identifikuoja Mo ir Te.

28 lent. **Volframo grupės analizės schema**

<table>
<tr><td colspan="6">Tirpale — Sb, Sn, W, Mo, Te, ir V tiorūgščių ir fosforo rūgšties amonio druskos. Tirpalą išpila į prask. sieros rūgštį.</td></tr>
<tr><td colspan="5">Nuosėdos — Sb_2S_5, SnS_2, WS_3,MoS_3, TeS_2 ir V_2S_5. Išdžiovina ir kaitina H_2S atmosferoje.</td><td rowspan="2">Filtratas — H_3PO_4, H_2WO_4. Identifikuoja fosforo rūgštį. Radus H_3PO_4, išgarina, iškaitina ir prideda $SnCl_2$. $W_2O_5xWO_3$ pamėlynuoja.</td></tr>
<tr><td colspan="5">Liekanos ir sublimatas — Sb_2S_3, SnS, WS_2, MoS_2, Te, V_2S_3. Veikia 10 ml 12-N druskos rūgštimi ir filtruoja.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Filtratas — $SbCl_3$, $SnCl_2$. Praskiedžia iki 55 ml ir veikia H_2 S.</td><td colspan="3">Nuosėdos — WS_2, MoS_2, Te, V_2S_3. Veikia HNO_3 ir HCl mišiniu, išgarina ir virina su 2-N druskos rūgštimi.</td></tr>
<tr><td>Nuosėdos — Sb_2S_3.</td><td>Filtratas — $SnCl_2$. Iš dalies neutralina ir veikia H_2S.</td><td rowspan="2">Nuosėdos — H_2WO_4. Ištirpina amoniake, išgarina, prideda $SnCl_2$. Mėlynos $W_2O_5 \cdot xWO_3$ nuosėdos.</td><td colspan="2">Filtratas — H_2MoO_4, H_2TeO_3, $VOCl_2$. Praskiedžia, veikia sieros vandeniliu ir šildo po spaudimu.</td></tr>
<tr><td></td><td>Nuosėdos — SnS</td><td colspan="2">Nuosėdos — MoS_3, Te. Ištirpina HCl ir HNO_3 mišinyje, išgarina, prideda HCl, KCNS ir Zn.</td><td rowspan="3">Filtratas — $VOCl_2$. Išgarina, prideda amoniako ir prisotina sieros vandeniliu.</td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td>Raudonas $Mo(CNS)_3$ tirpalas.</td><td>Juodos telurio nuosėdos.</td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td colspan="2">Violetiškai raudonas $(NH_4)_3VS_4$ tirpalas.</td></tr>
</table>

Filtrato (A) analizė. Tame filtrate gali likti volframo, jei tik buvo fosforo ir arseno rūgščių. Tokiais atvejais garina skystimą iki pasirodys sunkūs sieros rūgšties garai ir paskui sausai. Liekanas apipila konc. druskos rūgštimi (esant vanadžio, gali atsirasti žalia ar mėlyna spalva) ir vėl garina sausai. Taip paruoštoje medžiagoje atliekama volframo reakcija su alavo dichloridu (žr. 119 psk.).

Pastabos. Čia galima aptikti ir molibdeno pėdsakų.

Galimas dalykas, kad filtrate (A) ir nepavyks aptikti arseno ir fosforo rūgščių, nes žymi jų dalis gali patekti į titano ir aliuminio grupes.

136. TITANO GRUPĖ

Ti ir V atskyrimas nuo Ta, Nb, Zr, ir Bi. Titano grupės elementų nuosėdos (E), neištirpusios amonio sulfide (134 psk.), dedamos į 500 ml apvaliu dugnu kolbą. Prieš tai į kolbą įdedama 30 ml 3-N natrio karbonato ir 15 g kietos salicilo rūgšties. Mišinį virina dvi valandas, vis papildydami nugaravusį vandenį. Verdantį mišinį filtruoja, vis užvirindami prieš pilant ant filtro.

Filtrate (A) — titanas ir vanadis (fosforo rūgštis).

Nuosėdos (B) — kiti tos grupės elementai.

Pastabos. Virinant salicilo rūgšties ir pasidariusio natrio salicilato tirpale, gerai atsiskiria Ti ir V nuo kitų elementų. Čia pasidaro Ti ir V kompleksiniai junginiai. Iš pradžių gali ištirpti ir molibdenas, bet virinant, jisai vėl išsiskiria į nuosėdas. Eventualiai esantieji (kaip ir molibdenas) kitų grupių elementai patenka čia į nuosėdas.

Titano atskyrimas nuo vanadžio. Filtratą (A) su titano ir vanadžio salicilatais supila į lėkštę, nugarina iki 40—60 ml, aušina, kol ima kristalintis salicilo rūgštis ir skubiai perpila į 150—200 ml dalijamąjį piltuvėlį ir po truputį prideda 6 ml konc. sieros rūgšties, aušindami vandeniu piltuvėlį. Į šaltą mišinį

deda 40 ml eterio, stipriai suplaka ir leidžia sluoksniams atsiskirti. Atskiria vandeningą sluoksnį nuo eterio ir dar du sykiu ekstrahuoja eteriu, imdami jo po 10 ml. Eterį (salicilo rūgštis) išpila lauk.

Vandeninį tirpalą (nefiltruodami) nugarina iki 15—20 ml, pašarmina 6-N natrio šarmais ir prideda 10 ml šarmų perteklių. Mišinį pavirina 3—5 minutes, filtruoja ir nuosėdas gerai perplauna karštu vandeniu.

Baltos nuosėdos (C) — titanas.

Filtratas (D) — vanadis ir fosforo rūgštis.

Titano patikrinimas. Nuosėdas (C) ištirpina ant filtro, pakartotinai plaudami karštu mišiniu 5—10 ml 6-N azoto rūgšties su 2—3 ml 2% vandenilio peroksido. Oranžiškai geltonas ar raudonas tirpalas rodo, kad esama titano. Nesireiškiant oranžinei spalvai, skystimas toliau netiriamas. Esant nudažymui, o jisai gali būti ir nuo vanadžio, prideda 3 ml 6-N sieros rūgšties ir garina bei kaitina, iki ima lėkti sieros rūgšties garai. Po to ataušina, prideda 5 ml vandens ir 10 ml 1% vandenilio peroksido. Jei yra nuosėdų, nufiltruoja. Į filtratą prideda 10 ml 1-N Na_2HPO_4 ir pastato pusvalandžiui. Nedaug baltų nuosėdų rodo cirkonį. Nuosėdas nufiltruoja. Į filtratą deda (po truputį) Na_2SO_3 miltelių, kol tirpalas netenka spalvos ir pastato pusvalandžiui. Baltos nuosėdos rodo titaną.

Fosforo rūgšties identifikavimas. Nedidelę filtrato (D) dalį parūgština 6-N azoto rūgštimi, pašildo iki virimo ir supila į iki 60° pašildytą, skaidrų mišinį iš 5 ml 6-N azoto rūgšties su 5 ml amonio molibdato tirpalo. Laike 5—15 minučių atsiradusios geltonos nuosėdos rodo fosfatus.

Vanadžio aptikimas. Likusią filtrato (D) dalį parūgština 6-N druskos rūgštimi, prideda 3 ml rūgšties pertekliaus ir skystimą prisotina sieros vandeniliu. Jei iškristų juodų nuosėdų, mišinį šildo po spaudimu, kaip 134 psk. aprašyta, paskui ataušina ir nufiltruoja nuosėdas. Tirpalą neutralina 6-N natrio šarmais, prideda 3 ml 6-N amoniako ir prisotina sieros vandeniliu.

Violetiniai raudonas nudažymas rodo vanadį. Į nudažytą tirpalą pila 15 ml 6-N sieros rūgšties. Rūgštį prideda po truputį, vis plakdami tirpalą. Rūgštį sudėjus plakama dar 2 minutes. Juodos nuosėdos rodo vanadį.

Ta ir Nb atskyrimas nuo Zr ir Bi. Nuosėdas (B), likusias nuo titano ir vanadžio salicilatų, perkelia į platinos tiglį. Filtrą sudegina ant dangtelio ir pelenus prijungia prie nuosėdų. Dabar prideda 1 ml konc. fluoro vandenilio, 1 ml konc. sieros rūgšties, 0,5 ml konc. azoto rūgšties ir garina bei kaitina, kol ima lėkti sieros rūgšties garai. Po to truputį ataušina, prideda kelis lašus konc. azoto rūgšties ir vėl kaitina iki sieros rūgšties garų. Jei organinės medžiagos būtų dar ne visai suardytos, pakartotinai garina su azoto ir sieros rūgštimis, pagaliau kaitina, kol nustoja eiti sieros rūgšties garai. Jei nuosėdų neliktų, tai reikštų, kad Ta, Nb, Zr ir Bi nėra.

Liekanas tiglyje sumaišo su 2—5 g bevandenio kalio karbonato ir 0,1 g kalio nitrato, uždengia ir stipriai kaitina 5—15 minučių, kad pilnai susilydytų. Tiglį staiga ataušina, įdėdami jo dugną į šaltą vandenį. Po to **į tiglį įpila 10 ml šalto** vandens ir maišo, kol masė susmulkėja. Tiglio turinį perpila į nedidelę kolbą. Baltos nuosėdos rodo cirkonį ar bismutą. Nuosėdas nufiltruoja ir perplauna vandeniu.

Nuosėdos (E) — cirkonis ir bismutas.

Filtratas (F) — niobis, tantalas ir fosforo rūgštis.

Tantalo ir niobio nusodinimas. Filtratą (F) praskiedžia kolboje iki 25 ml ir prisotina sieros dioksidu. Po to šildo 30 min. ant vandens vonios, leisdami silpną SO_2 srovę. Baltos nuosėdos rodo tantalą arba niobį. Nuosėdas nufiltruoja ir perplauna karštu vandeniu.

Nuosėdos (G) — niobis ir tantalas.

Filtratas (H) — fosforo rūgštis.

Fosforo rūgšties aptikimas. Į 5 ml filtrato (H) prideda 2 ml konc. sieros rūgšties ir virina, kol pasišalina SO_2. Po to karštą

skystimą supila į iki 60° pašildytą mišinį iš 5 ml 6-N azoto rūgšties ir 5 ml amonio molibdato tirpalo. Per 5—15 minučių išsiskyrusios geltonos nuosėdos rodo fosfatus.

Ta identifikavimas ir jo atskyrimas nuo Nb. Tantalo ir niobio nuosėdas (G) (ant filtro, nuo sieros dioksido) ebonitiniam piltuvėlyje ištirpina 2 ml konc. fluoro vandenilyje, perpildami jį kelis kartus. Filtratą surenka platinos tiglyje, filtrą perplauna 2 ml vandens, kurį prijungia prie filtrato. Prie filtrato prideda konc. azoto rūgšties ir išgarina sausai. Liekanas apipila 2 ml konc. fluoro vandenilio, prideda 0,5 g kalio karbonato, išgarina sausai ir atsargiai pakaitina, kad nuosėdos taptų baltos (ne iki raudonumo). Liekanas ištirpina 2—3 ml vandens, virina, kol lieka tik apie 0,5 ml, prideda 4 ml vandens, užvirina, perpila į mažą mėgintuvėlį ir pastato 15 minučių. Jei yra tantalo, išsiskiria pusiau permatomos, pilkai baltos $2K_2TaF_7 . Ta_2O_5$ nuosėdos. Mišinį nufiltruoja per HF perplautą filtrą ir filtrate identifikuoja niobį, esantį K_2NbOF_5 pavidalu.

Niobio identifikavimas. Į tantalo oksifluorido filtratą, esantį platinos tiglyje, prideda 1—2 ml konc. sieros rūgšties, išgarina ir kaitina tirpalą iki sieros rūgšties garų. Mišinį ataušina, prideda 5 ml vandens, paskui pila po 1 ml 6-N amoniako iki nebepradingsta amoniako kvapas ir pašildo iki virimo. Tuojau deda po 1 ml 6-N sieros rūgšties iki rūgščios reakcijos ir 1 ml rūgšties pertekliaus ir pašildo iki virimo. Baltos nuosėdos rodo niobį ($HNbO_3$).

Nuosėdas nufiltruoja per HF perplautą filtrą ir perplauna karštu vandeniu. Nuosėdas ant filtro ištirpina 2 ml konc. HF, perpildami kelis sykius. Filtrą perplauna 1—2 ml vandens. Filtratą ir perplovimo vandenį surenka platinos tiglyje, prideda 2 ml konc. sieros rūgšties, išgarina ir kaitina iki sieros rūgšties garų. Po to ataušina ir visą laiką aušindami prideda lašais 1 ml 6-N druskos rūgšties ir apie 0,1 ml cinko gabaliukų ir palaukia 2—3 minutes. Melsvas ar mėlynas nusidažymas rodo, kad esama niobio.

29 lent. Titano grupės analizės schema

TiO_2, Ta_2O_5, Nb_2O_5, Ti ir Zr drauge su PO_4^{---} ir VO_4^{---}, Bi_2S_3. Virina su natrio salicilato tirpalu.

Filtratas — Ti salicilatas, H_3VO_4, H_3PO_4. Išgarina, prideda sieros rūgšties, ekstrahuoja eteriu salicilo rūgštį ir prideda NaOH.

Nuosėdos — TiO_2. Ištirpina H_2SO_4 ir prideda H_2O_2. Oranžinis $TiO_2.H_2O_2$ tirpalas. Prideda Na_2SO_3 ir Na_2HPO_4.

Baltos $Ti(HPO_4)_2$ nuosėdos.

Filtratas (A) Na_3VO_4, Na_3PO_4. Prideda HCl, NH_4OH ir H_2S.

Violetiškai raudonas $(NH_4)_3VS_4$ tirpalas.

Mažą (A) filtrato dalį parūgština 6-N azoto rūgštimi, pašildo ir supila į 5 ml 6-N azoto rūgšties ir amonio molibdato tirpalą.

Jei yra fosfato — geltonos nuosėdos.

Nuosėdos — Ta_2O_5, Nb_2O_5, ZrO_2, $Zr(HPO_4)_2$, Bi_2S_3. Garina su HF ir H_2SO_4, sulydo su K_2CO_3 ir tirpina šaltame vandenyje.

Filtratas — $K_8Ta_3O_{19}$, $K_8Nb_3O_{19}$, K_2HPO_4. Prisotina SO_2, šildo, filtruoja.

Filtratas — H_3PO_4. Deda 2 ml konc. H_2SO_4, virina ir supila į šiltą 6-N azoto rūgšties ir amonio molibdato mišinį.

Nuosėdos — Ta_2O_5, Nb_2O_5. Ištirpina HF, deda K_2CO_3, išgarina, kaitina, deda vandens, virina.

Baltos $2K_2TaF_7$. Ta_2O_5 nuosėdos.

Filtratas — K_2NbF_5O. Kaitina su H_2SO_4, deda NH_4OH ir H_2SO_4 ir filtruoja.

Nuosėdos — Nb_2O_5. Tirpina HF, kaitina su H_2SO_4, prideda HCl ir cinko.

Jei yra niobio — pamėlynuoja

Nuosėdos — ZrO_2, Bi_2O_3. Sulydo su $K_2S_2O_7$, tirpina vandenyje ir leidžia H_2S.

Juodos Bi_2S_3 nuosėdos.

Filtratas $ZrOSO_4$. Virina, deda H_2O_2 ir Na_2HPO_4.

Baltos $Zr(HPO_4)_2$ nuosėdos.

Cirkonio ir bismuto identifikavimas. Nuosėdas (E) perkelia į tiglį, sudegina filtrą ir pelenus prijungia prie nuosėdų. Deda prie nuosėdų 3 g kalio pirosulfato ir iš lėto įkaitina tiglį tiek, kad jo dugnas pradėtų raudonuoti ir taip kaitina 5—15 minučių. Tiglį staiga ataušina, įstatydami jo dugną į šaltą vandenį. Tiglio turinį perkelia į lėkštelę, apipila 20 ml vandens ir virina, kol sulydyta masė virsta smulkiais milteliais. Mišinį ataušina, prisotina sieros vandeniliu ir filtruoja. Juodose Bi_2S_3 nuosėdose identifikuoja bismutą, kaip 62 psk. aprašyta.

Bismuto sulfido filtratą virina, kol išlekia sieros vandenilis ir, jei skystimas neskaidrus, filtruoja. Skaidrų skystimą ataušina, prideda 2 ml 3% vandenilio peroksido ir 10 ml 1-N natrio hidrofosfato — Na_2HPO_4 ir palaukia valandą. Baltos nuosėdos rodo cirkonį.

Pastabos. Cirkonio dioksido nuosėdos ištirpsta, šildant ilgesnį laiką su konc. sieros rūgštimi, bet lydant su kalio pirosulfatu, to paties pasiekiama trumpesniu laiku. Čia gali patekti ir nedideli niobio kiekiai, bet esant H_2O_2, niobis nenusėda nuo fosfatų.

137. AUKSO GRUPĖ

Aukso grupės elementų nuosėdos drauge su analizės eigoj nesuardyta medžiaga (nuosėdos (C) 134 psk.) perkeliama į 150 ml kolbutę, pripilama 50 ml 3-N sodos tirpalo, užvirinama ir pridedama dar 10 g kietos sodos. Dabar kolbutę užkemša guminiu kamščiu su jame įstatytu 0,8 cm skersmens ir 60 cm ilgio stikliniu vamzdeliu, virina 15 min., filtruoja ir nuosėdas plauna karštu vandeniu. Filtratą ir plovimo vandenį išpila lauk.

Nuosėdas ant filtro pakartotinai veikia karšta 2-N druskos rūgštimi ir tuo būdu gauna tirpalą ir liekanas.

Liekanos (A) — aukso grupė ir likusi netirpi medžiaga.

Tirpalas (B) — sodos suardyta netirpiosios medžiagos dalis, ją rezervuoja tolesnei sistemingai analizei.

Aukso grupės atskyrimas. Liekanas (A) perkelia į lėkštelę, apipila 5—9 ml konc. azoto rūgšties ir 3—4 ml konc. druskos rūgšties ir šildo ant vandens vonios 10—15 minučių. Paskui atsargiai garina tiesiog ant liepsnos, iki liks apie 1 ml skystimo. Pagaliau praskiedžia vandeniu ir filtruoja.

Filtratas (C) — aukso grupė.

Nuosėdos (D) — likusi neištirpusi medžiaga.

Au ir Hg atskyrimas nuo Pt ir Pd. Įsitikinti ar yra aukso grupės metalų, paima į mėgintuvėlį truputį filtrato (C), prideda 2 lašu 1-N alavo dichlorido ir palaukia porą minučių. Pilkos

ar juodos nuosėdos, arba purpurinis, oranžinis ar tamsus nusidažymas rodo, kad esama aukso grupės metalų. Mišinio toliau netiria.

Į likusį filtratą (C) įdeda vieną lašą konc. HCl, kad susidarytų Au ir Hg chloridai. Tirpalą perpila į mažą dalomąjį piltuvėlį ir gerai suplaka su 10 ml etilo acetato. Atskiria vandeninį sluoksnį ir jį suplaka su kitu tokiu pat kiekiu etilo acetato. Į etilo acetatą patenka auksas ir gyvsidabris, o vandeniniame tirpale (E) lieka platina ir paladis.

Aukso atskyrimas nuo gyvsidabrio. Antrasis esterinis ekstraktas dalomajame piltuve suplakamas su 8 ml 3-N amonio chlorido ir atskiriamas vandeninis tirpalas. Atskirtą vandeninį tirpalą suplaka su pirmuoju esteriniu ekstraktu ir vėl atskiria vandeninį tirpalą. Tame tirpale esti gyvsidabris.

Abu esterinius ekstraktus sujungia ir perplauna suplakdami su 8 ml 3-N druskos rūgšties. Druskos rūgšties tirpalą išpila lauk. Geltona esterinio sluoksnio spalva rodo auksą esant.

Aukso identifikavimas. Etilo acetato ekstraktą supila į lėkštelę, išgarina ant vandens vonios sausai ir pakaitina iki pradžios raudonos kaitros, kad būtų pašalinti gyvsidabrio ir amonio druskų likučiai. Lėkštelei ataušus, prideda 1 ml konc. druskos rūgšties, 3—4 lašus konc. azoto rūgšties ir nugarina iki kelių lašų. Paskui prideda 5 ml vandens, 2 ml 6-N natrio šarmų, 0,5 ml 1-N kalio jodido ir pašildo iki virimo. Purpurinė spalva arba raudonos nuosėdos rodo, kad esama aukso.

Gyvsidabrio identifikavimas. Į amonio chlorido tirpalo ekstraktą pila tokį pat tūrį 6-N natrio šarmų ir 0,5 ml 1-N kalio jodido. Jei nuosėdų nepasidaro, pašildo ir palaukia 5 minutes. Oranžinės nuosėdos arba geltonas drumstumas rodo, kad esama gyvsidabrio.

Platinos atskyrimas nuo paladžio. Į vandeninį platinos ir paladžio tirpalą (E) prideda 5 ml konc. druskos rūgšties ir išgarina beveik sausai. Po to prideda 1 ml vandens ir vėl garina ant vandens vonios, kol pradingsta rūgšties kvapas (sausai). Jei liekanos bespalvės — platinos ir paladžio nėra. Jei liekanos spalvotos, prideda 2 lašu 6-N druskos rūgšties ir

vienu ml vandens suplauna į sveriamąjį stiklelį su pritrintu kamščiu. Paskui deda smulkaus amonio chlorido, maišo ir plaka mišinį uždarame stiklelyje, kol tirpalas tampa sotus. Po to aušina šaltame vandenyje ir leidžia pastovėti pusvalandį. Pridėtą amonio chlorido perteklių ištirpina, atsargiai šildant. Geltonos, kristalinės nuosėdos rodo platiną.

Nuosėdas nufiltruoja ir filtratą prisotina palaidu chloru. Indą užkemša kamščiu ir palaukia 30 minučių. Raudonos nuosėdos rodo, kad esama paladžio.

Netirpios medžiagos ištyrimas. Aukso grupę atskiriant, likusi netirpi medžiaga (nuosėdos (D)) veikiama šiltu konc. amoniaku sidabro halogenidams ekstrahuoti. Jei medžiagos daug, ekstrahuoja lėkštėje, o jei mažai — tiesiog ant filtro. Surinktą ekstraktą virina, kad pašalintų didesnę dalį amoniako, įdeda 2 lašu prask. druskos rūgšties ir parūgština acto rūgštimi. Baltos nuosėdos rodo sidabrą esant. Suradus sidabrą nuosėdos (D) plaunama amoniaku (pakartotinai), kol visas sidabras bus pašalintas.

Jei atpalaiduota nuo sidabro halogenidų medžiaga yra nemetalinio pavidalo, deda ją su visu filtru ant tiglio dangčio, sudegina filtrą ir liekanas mažomis dalimis sudeda į kvarco tiglyje sulydytą kalio disulfatą — $K_2S_2O_7$. Uždengia tiglį ir kaitina jį iki tamsaus raudonumo 20 minučių. Ataušus tigliui, sulydytą masę iškrapšto į grūstuvą ir labai smulkiai sutrina. Smulkius miltelius supila į lėkštelę, apipila 25 ml šalto vandens ir laiko, kol nebeliks didesnių neištirpusių gabalėlių. Mišinį nufiltruoja, filtratą (F) rezervuoja. Liekanas perkelia į lėkštelę, apipila 5—10 ml konc. druskos rūgšties, uždengia ir ilgai laiko ant vandens vonios. Po to išgarina iki 1 ml, prideda 5 ml vandens ir filtruoja. Gautą filtratą prijungia prie (F) ir (B) filtratų ir analizuoja atskirai pagal sistemingą analizės eigą.

Liekanas veikia HF ir filtruoja. Filtrate esti silicio ir volframo fluoridų. Liekanose esti dar truputis silikatų, alavo dioksido, bario bei chromo sulfatų, švino, stroncio ir kalcio fluoridų. Liekanas virina su soda ir filtruoja. Filtratą atmeta. Naujai gautose liekanose esti švino, bario, stroncio ir kalcio karbonatai, chromo hidroksidas ar sulfatas, kai kurių silikatų ir alavo dioksidas. Visa tai tirpina druskos rūgštyje, filtruoja ir filtratą analizuoja, o liekanas sulydo su natrio peroksidu pagal 57 psk. ir analizuoja.

Jei dar liktų netirpių liekanų, tai veikia jas azoto ir druskos rūgščių mišiniu, išgarina beveik sausai, apipila druskos rūgštimi parūgštintu vandeniu ir prijungia prie gautos medžiagos dalies, lydant su natrio peroksidu.

Pastaba. Jei atpalaiduota nuo sidabro halogenidų netirpi medžiaga būtų metalinio pavidalo, tiesiog lydo ją su natrio peroksidu ir analizuoja pagal sistemingą analizės eigą.

30 lent. Aukso grupės analizės schema

Aukso grupės elementai ir likusi nesuardyta medžiaga ekstrahuojama sodos tirpalu, o likusią kietą medžiagą tirpina 2-N druskos rūgštyje.

Filtratas — Hg, Au, Pt, Pd (chloridai). Ekstrahuoja etilo acetatu.

Nuosėdos — likusi nesuardyta medžiaga. Veikia NH_3 sidabro halogenidams ekstrahuoti. Liekanas suardo, lydant su kalio pirosulfatu bei garindami su HF ir analizuoja pagal sistemingą eigą.

Etilo acetato sluoksnis — $HgCl_2$, $AuCl_3$. Ekstrahuoja 3-N amonio chlorido tirpalu.

Vandens sluoksnis — H_2PtCl_6, H_2PdCl_4. Deda HCl, išgarina, deda H_2O ir NH_4Cl.

Etilo acetato sluoksnis — $AuCl_3$. Išgarina, kaitina, tirpina HCl ir HNO_3, deda NaOH ir KJ.

Raudonos Au nuosėdos.

Vandens sluoksnis — $(NH_4)_2HgCl_4$. Deda NaOH ir KJ.

Oranžinės $HgO.HgJNH_2$ nuosėdos.

Geltonos kristalinės $(NH_4)_2PtCl_6$ nuosėdos.

Filtratas — $(NH_4)_2PdCl_4$. Veikia chloru.

Raudonos $(NH_4)_2PdCl_6$ nuosėdos.

138. SIDABRO GRUPĖS ATSKYRIMAS IR ANALIZĖ

Volframo, titano ir aukso grupių filtratas (B) (134 psk.) suleidžiamas su nedideliu bromo vandenilio pertekliumi, suplakamas, palaikomas 5 minutes ir filtruojamas. Nuosėdos perplaunamos 5—10 ml 1-N HBr. Plovimo skystimas prijungiamas prie filtrato.

Nuosėdos (A) — sidabro grupė.

Filtratas (C) — visos likusios (VI—XII) grupės.

Sidabro identifikavimas. Nuosėdas (A) ant filtro perplauna kelis sykius 15 ml karšto vandens ir paskui 15 ml bromo vandens. Karštame vandenyje ištirpsta visas švino bromidas ir dalis TlBr, o bromo vandenyje TlBr oksiduojasi iki tirpaus $TlBr_3$ ir taip ištirpsta. Abu skystimu sujungia (D) taliui ir švinui identifikuoti.

Likusias ant filtro nuosėdas (geltonas AgBr) gerai perplauna verdančiu vandeniu, kurį išpila lauk. Likusias filtre nuosėdas perkelia į lėkštelę, apipila 5—10 ml konc. amoniako, pašil-

do iki 40—50°, 5 minutes maišo ir filtruoja. Filtratą išgarina iki pusės, parūgština azoto rūgštimi ir prideda kelis lašus 2-N bromo vandenilio. Geltonos AgBr nuosėdos rodys, kad esama sidabro.

31 lent. Sidabro grupės analizės schema

<table>
<tr><td colspan="3">Nuosėdos — AgBr, TlBr, $PbBr_2$. Ekstrahuoja karštu H_2O ir Br_2 vandeniu</td></tr>
<tr><td colspan="2">Filtratas — $TlBr_3$, $PbBr_2$. Deda H_2SO_4.</td><td rowspan="2">Liekanos — AgBr.
Veikia NH_4OH.

Tirpalas — $Ag(NH_3)_2Br$
Prideda HNO_3.

Šviesiai geltonos AgBr nuosėdos.</td></tr>
<tr><td>Nuosėdos — $PbSO_4$. Ištirpina CH_3COONH_4, prideda K_2CrO_4.

Geltonos $PbCrO_4$ nuosėdos.</td><td>Filtratas — $Tl_2(SO_4)_3$. Prideda Na_2SO_3 ir KJ.

Geltonos TlJ nuosėdos.</td></tr>
</table>

Švino ir talio identifikavimas. Plovimui vartotą vandenį ir bromo vandenį (D) nugarina iki 10 ml ir prideda 2 ml 6-N sieros rūgšties. Išsiskyrusias $PbSO_4$ nuosėdas nufiltruoja ir plauna iš pradžių 2-N sieros rūgštimi, o paskui — mažu vandens kiekiu.

Filtrą su nuosėdomis plauna 5—15 ml 3-N amonio acetato. Į gautą ekstraktą prideda kelis lašus 3-N kalio chromato ir trečdalį tirpalo tūrio 6-N acto rūgšties. Geltonos $PbCrO_4$ nuosėdos rodo, kad esama švino.

Į švino sulfato filtratą deda smulkaus natrio sulfito, kol atsiranda sieros dioksido kvapas. Po to prideda 1—2 ml 1-N kalio jodido ir palaukia 5 minutes. Geltonos nuosėdos rodo talį.

139. TELURIO IR VARIO GRUPIŲ ATSKYRIMAS

Sidabro grupės filtratas (138 psk. (C) filtratas) garinamas ant mažos liepsnos, kol ima lėkti perchloro rūgšties garai. Labai sukoncentruoti skystimo nereikia, kad perchloro rūgštis neoksiduotų mangano, geležies, chromo ir vanadžio. Garinama tam, kad susiardytų skruzdžių rūgštis, o tatai matyti iš atsipalaiduoti nustojusių anglies dioksido burbuliukų, nustojus šildyti tirpalą.

Po to prideda 2 tūriu vandens ir vieną tūrį 2-N amonio chlorido, perpila į mėgintuvą, kurį įstato į verdantį vandenį ir leidžia 10 minučių nestiprią sieros vandenilio srovę. Paskui ataušina ir vėl prisotina sieros vandeniliu. Pagaliau prideda tiek šalto vandens, kad rūgšties koncentracija būtų 0,3—0,5-N, vėl prisotina sieros vandeniliu, palaukia 15 minučių ir filtruoja.

Nuosėdos (A) — telurio ir vario grupės.

Filtratas (B) — visos likusios (VIII—XIII) grupės.

Pastabos. Praskiedžiant šaltu vandeniu iki 0,3—0,5-N rūgšties, skaičiuojama, kad suardžius skruzdžių rūgštį, perchloro rūgšties koncentracija liko 9-N.

Jei filtratas būtų mėlynos spalvos, tai rodytų jame likus molibdeno, o tatai gali atsitikti esant fosforo rūgšties. Molibdenas tuomet reikia pašalinti, veikiant sukoncentruotą tirpalą sieros vandeniliu po spaudimu, kaip 134 psk. aprašyta.

Telurio identifikavimas. Nuosėdas (A) šildo 5 min. lėkštelėje su 5—10 ml konc. druskos rūgšties, prideda 1—2 ml konc. azoto rūgšties ir šildo, kol nuosėdos ištirpsta arba tampa baltos. Paskui išgarina sausai, prideda 6 ml konc. druskos rūgšties ir kambario temperatūroje prisotina SO_2. Nuosėdas nufiltruoja ir išmeta lauk. Į filtratą prideda 20 ml vandens, prisotina SO_2, šildo verdančiame vandenyje 15 min. ir karštą skystimą filtruoja. Ant filtro esti juodos palaido telurio nuosėdos.

Filtratas (D) — Visi kiti tų dviejų grupių elementai.

Molibdeno atskyrimas. Filtratas (D) išgarinamas beveik sausai, pridedama keli lašai konc. azoto rūgšties ir išgarinama sausai ant vandens vonios. Po to pridedama 5 ml 6-N druskos rūgšties ir dalijamame piltuvėlyje plakama 2—3 min. su 15 ml eterio (du sykiu). Eterinius ekstraktus sujungia ir du sykiu perplauna, imdami perplovimui po 2 ml 6-N druskos rūgšties. Perplovimo rūgštis išpilama lauk.

Eterinis tirpalas (F) — molibdenas.

Vandeninis tirpalas (E) — vario grupė. Tame tirpale identifikuojami vario grupės elementai pagal 62 psk. nurodymus.

Molibdeno identifikavimas. Eterinis tirpalas išgarinamas ant vandens vonios sausai. Liekanos išdžiovinamos, vadžiojant lėkštelę ant liepsnos. Mėlyna liekanų spalva rodo, kad esama molibdeno. Tokiu atveju liekanas apipila 2 ml konc. druskos rūgšties ir 0,5 ml 6-N azoto rūgšties ir vėl išgarina sausai. Liekanas ištirpina 2 ml 6-N druskos rūgšties, prideda 5 ml vandens ir 5 ml 1-N kalio rodanido.

Jei pasidaro tamsiai raudonas tirpalas, pašarmina jį 6-N natrio šarmais, pašildo iki virimo, nufiltruoja nuosėdas, filtratą neutralina 6-N druskos rūgštimi, prideda dar 2 ml rūgšties, vandens ir KCNS.

Paskiau prideda apie 0,1 g smulkaus cinko. Per kelias minutes stiprėjantis raudonas nusidažymas rodo, kad esama molibdeno.

Pastabos. Te ir Cu grupes galima ištirti ir taip. Sulfidų nuosėdas (A) veikia natrio sulfido tirpalu, telurio grupė (Te ir Mo) ištirpsta, sudarydami tiodruskes, o vario grupės sulfidai lieka nuosėdose. Perfiltruoja ir gauna ant filtro vario grupę, o filtrate telurio grupę.

Vario grupės filtratą (Te ir Mo tiodruskes) parūgština druskos rūgštimi. Čia išsiskiria telurio ir molibdeno sulfidai ir palaida siera. Nuosėdas nufiltruoja, o filtratą išpila lauk. Telurio ir molibdeno sulfidų nuosėdas ištirpina azoto ir druskos rūgščių mišinyje ir gautąjį tirpalą pavartoja Te ir Mo identifikuoti pagal 115 ir 120 psk. aprašymus.

Išekstrahuotos natrio sulfido nuosėdos (CuS, PbS, Bi_2S_3, CdS) ištirpinamos azoto rūgštyje ir tirpalas ištiriamas kaip 62 psk. aprašyta.

Jei selenas ir arsenas būtų neatskirti, tai dalis arseno ir visas selenas patektų į telurio grupę. Tokiais atvejais telurio grupės nuosėdas pakartotinai garina su konc. druskos rūgštimi, seleną atskiria sieros dioksidu, kaip 114 psk. aprašyta, telurį atskiria su sieros dioksidu ir kalio jodidu, kaip 115 psk. aprašyta, o molibdeną identifikuoja kalio rodanido ir cinko reakcija, aprašyta 120 psk.

32 lent. **Telurio ir vario grupių analizės schema**

Nuosėdos: TeS_2, MoS_3, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS.
Ištirpina HCl ir HNO_3, išgarina, prideda HCl, leidžia SO_2 ir filtruoja.

Filtratą išgarina, prideda 6-N druskos rūgšties ir suplaka su eteriu.

Juodos palaido Te nuosėdos.

Eterinis sluoksnis $MoO_3 \cdot 2HCl$. Išgarina.

Į vandens sluoksnį prideda H_2SO_4, išgarina, praskiedžia ir filtruoja.

Mėlynos liekanos — $MoO_5 \cdot xMoO_3$: Prideda HCl, KCNS ir Zn.

Nuosėdos — $PbSO_4$. Ištirpina CH_3COONH_4 prideda K_2CrO_4.

Filtratas — Bi, Cu, Cd sulfatai. Prideda NH_4OH.

Paraudonavimas — $MoO(CNS)_3$. Leidžia H_2S

Geltonos $PbCrO_4$ nuosėdos.

Nuosėdos $Bi(OH)_3$. Prideda Na_2SnO_2.

Filtratas — $Cd(NH_3)_4SO_4$, $Cu(NH_3)_4SO_4$ (mėlynas).

Pilkos MoS_{2-3} nuosėdos.

Juodos palaido Bi nuosėdos.

Į filtrato dalį deda CH_3COOH ir $K_4Fe(CN)_6$.

Į kitą filtrato dalį deda KCN.

Tirpalas — $K_2Cu(CN)_3$ ir $K_2Cd(CN)_4$. Leidžia H_2S.

Raudonos $Cu_2Fe(CN)_6$ arba baltos $Cd_2Fe(CN)_6$ nuosėdos.

Geltonos CdS nuosėdos.

Tirpalas $K_2Cu(CN)_3$.

140. ALIUMINIO, NIKELIO, CIRKONIO, CERIO, ŽEMĖS ŠARMINIŲ IR ŠARMINIŲ METALŲ GRUPIŲ ATSKYRIMAS

Visų pirma identifikuoja geležį ir fosforo rūgštį telurio ir vario grupių filtrate ((B) filtratas 139 psk.), kaip 42 ir 58 psk. aprašyta. Aptikus fosforo rūgštį, reikia ją atskirti. Šiuo tikslu tiriamąjį skystimą virina ilgą laiką sieros vandeniliui pašalinti, paskui įdeda bromo ir virina, kol pranyks bromo kvapas (geležiai oksiduoti). Į taip paruoštą skystimą deda apie 4 ml 6-N amoniako, žiūrėdami, kad reakcija liktų silpnai rūgšti, o paskui prideda 15 ml 3-N amonio acetato ir pavirina 2 min. Į ataušintą tirpalą deda po 1 ml 3-N geležies (III) nitrato iki skystimas pasidaro raudonas, ir paskui dar 3 ml pertekliaus. Mišinį vėl virina 2 min. ir paskui palaiko 2 min. Jei nuosėdos dar nebūtų koaguliuotos ir skystimas virš nuosėdų būtų drums-

tas, prideda dar truputį 6-N amoniako ir pavirina 2 min. Pagaliau karštą mišinį filtruoja į siurbiamąją stiklinę. Labai svarbu, kad filtruojamas skystimas būtų karštas. Jei filtratas būtų drumstas, prideda amoniako, paskui acto rūgšties iki silpnai rūgščios reakcijos, užvirina ir antrukart filtruoja. Reikia vengti ilgo ir smarkaus virinimo, kad nuosėdos nepavirstų sunkiai filtruojama suspensija.

Nuosėdos (A) — geležis, chromas, vanadis, volframas, aliuminis, cirkonis, titanas ir fosforo rūgštis hidroksidų, kompleksinių oksiacetatų ir fosfatų pavidalu. Be to, čia gali būti cinko, kobalto, nikelio, berilio, urano ir lantanidų priemaišų.

Filtratas (C) — žemės šarminiai ir šarminiai metalai (XII ir XIII grupės), žymi dalis cinko, kobalto, nikelio, urano, berilio, lantanidų ir nedideli chromo kiekiai.

Nuosėdų (A) suskirstymas. Nuosėdos (A) ištirpinamos 6-N druskos rūgštyje nugarinama iki 1 ml, pridedama 10 ml 6-N druskos rūgšties. Skystimą perpila į mažą dalijamąjį piltuvą ir 2—3 kartus ekstrahuoja geležies trichloridą, suplakdami su lygiu tūriu eterio. Ekstrahuojama, kol tirpalas netenka geltonos spalvos. Vartojamas ekstrahavimui eteris turi būti prieš tai suplaktas su tokiu pat tūriu 6-N druskos rūgšties (prisotintas HCl). Eterinis ekstraktas atskiriamas ir išpilamas lauk.

Į likusį vandeninį tirpalą dedama 2 ml konc. azoto rūgšties, išgarinama iki sauso, pridedama 10 ml vandens ir pilama 6-N natrio šarmų iki šarminės reakcijos. Po to skystimą perpila į nikelio ar platinos tiglį, įstato į lėkštelę su šaltu vandeniu ir po truputį beria 2—3 ml sauso natrio peroksido, nuolat maišydami mišinį. Paskui virina 5 min., papildydami nugaravusį vandenį. Pagaliau praskiedžia iki 40 ml, užvirina, ataušina ir filtruoja pro užgrūdintą filtrą, vartodami siurbiamąją stiklinę. Nuosėdas perplauna karštu vandeniu.

Nuosėdos (D) — cirkonio grupė, iš dalies cerio grupė ir nedideli cinko, kobalto ir nikelio kiekiai.

Filtratas (E) — chromas, vanadis, volframas, aliuminis ir nedideli urano, berilio ir cinko kiekiai.

Filtrato (C) suskirstymas. Į filtratą deda 6-N amoniako, kol suplaktas skystimas įgyja ryškų amoniako kvapą. Paskui prideda 2 ml amoniako pertekliaus ir pašildo iki užvirs. Dabar leidžia silpną sieros vandenilio srovę vis suplakdami skystimą, iki jis įgauna ryškų sieros vandenilio kvapą. Jei skystimas dabar neturėtų šarminės reakcijos, prideda amoniako, šildo iki užvirs ir filtruoja per užgrūdintą filtrą į siurbiamąją stiklinę. Nuosėdas perplauna prask. amonio sulfidu.

Nuosėdos (F) — berilis, cerio grupė, manganas, cinkas, kobaltas, nikelis, uranas ir chromo nedideli kiekiai.

Filtratas (G) — šarminiai ir žemės šarminiai metalai (XII bei XIII grupės). Analizuojama, kaip 64 ir 65 psk. aprašyta.

33 lent. **Aliuminio, nikelio, cirkonio ir cerio grupių atskyrimo schema**

<table>
<tr><td colspan="4">Nedidelėje tirpalo dalyje identifikuoja geležį ir fosforo rūgštį. Jei yra PO_4^{---}, visą tirpalą virina, kol išlekia sieros vandenilis, prideda Br, CH_3COONH_4, $Fe(NO_3)_3$ ir pašildo.</td></tr>
<tr><td colspan="3">Nuosėdos — Fe, Cr, V, W, Al, Zr, Ti, PO_4 (Zn, Co, Ni, Be, U) oksiacetatai, fosfatai, vanadatai, hidroksidai, o esant fosfatų — Ce ir Th. Ištirpina 6-N druskos rūgštyje, išgarina, deda 10 ml 6-N druskos rūgšties ir ekstrahuoja eteriu.</td><td>Filtratas — Mn, Zn, Co, Ni, U, Be, Ce, Th, Ca, Sr, Ba, Mg, K, Na, Li. Deda NH_4OH ir leidžia H_2S.</td></tr>
<tr><td>Eterinis sluoksnis — $FeCl_3$.</td><td colspan="2">Vandeninis sluoksnis — Cr, V, W, Al, Zr, Ti, PO_4^{---}, (Zn, Co, Ni, Be, U, Ce, Th). Išgarina su HNO_3, virina su NaOH ir Na_2O_2 ir filtruoja.</td><td>Nuosėdos — Be, Ce, Th, Cr, Mn, Zn, Ni, Co, U. Tirpina HNO_3, išgarina, virina su NaOH ir Na_2O_2 ir filtruoja.</td><td>Filtratas — Ca, Sr, Ba, Mg, K, Na, Li.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Nuosėdos — Zr, Ti (Ce, Th, Co, Ni, Zn).</td><td>Filtratas — Cr, U, V, W, Al, Be, Zn, PO_4^{---}.</td><td colspan="2">Nuosėdos — Mn, Co, Ce, Th, (Zn), Ni.</td></tr>
</table>

Aliuminio grupės atskyrimas nuo nikelio ir cerio grupių. Nuosėdas (F) perkelia į lėkštelę, apipila 5—10 ml 1-N azoto rūgšties, stropiai maišo ir pašildo iki užvirs. Jei dar liktų juodų nuosėdų, prideda 1—3 ml konc. azoto rūgšties, pavirina,

nufiltruoja išsiskyrusią palaidą sierą ir sukoncentruoja tirpalą iki 1 ml. Po to prideda 10 ml vandens, pašarmina 6-N natrio šarmais ir prideda 1—2 ml šarmų pertekliaus. Perkelia į nikelio ar platinos tiglį, prideda 10—20 ml vandens, tiglį įstato į šaltą vandenį ir po truputį prideda 1—3 ml sauso natrio peroksido, nuolat maišydami. Paskui virina 5 min., papildydami nugaravusį vandenį. Pagaliau praskiedžia iki 40 ml, užvirina, ataušina, filtruoja per užgrūdytą filtrą į siurbiamąją stiklinę ir perplauna nuosėdas karštu vandeniu.

Nuosėdos (H) — nikelio ir cerio grupės elementai ir kiek cinko.

Filtratas (J) — berilis, chromas, cinkas, uranas.

Sujungę filtratą (J) su filtratu (E), gauna atskirtus aliuminio grupės elementus.

141. ALIUMINIO GRUPĖ

Cr, U, V ir W atskyrimas nuo Al, Zn ir Be. Psk. 140 sujungti (J) ir (E) filtratai parūgštinami 6-N azoto rūgštimi. Rūgštis dedama mažomis porcijomis, vis suplakant skystimą. Tirpalas praskiedžiamas iki 100 ml ir supilamas į 200 ml gero stiklo bonkutę. Dabar į tirpalą pridedama 1,5 g sauso natrio hidrokarbonato ir 1 ml 3% vandenilio peroksido. Bonkutė gerai užkemšama ir kamštis aprišamas viela. Bonkutė dedama į indą su vandeniu, kuris užvirinamas. Verdančiame vandenyje bonkutė laikoma 20 min. Pagaliau bonkutė ataušinama, jos turinys nufiltruojamas į siurbiamąją stiklinę, o nuosėdos stropiai perplaunamos vandeniu.

Filtratas (A) — chromas, uranas, vanadis, volframas ir fosforo rūgštis natrio druskų pavidalu. Volframas patenka čia tik esant drauge fosforo rūgšties.

Nuosėdos (B) — aliuminis, cinkas ir berilis. Esant daug aliuminio ir berilio, čia gali patekti ir dalis urano.

Chromo identifikavimas. Filtratą (A) parūgština 6-N azoto rūgštimi. Jei tirpalas bespalvis, tai reiškia chromo nesant,

o jei geltonas, tiksliai neutralina 6-N natrio šarmais, prideda 2 ml 6-N azoto rūgšties ir 1-N švino nitrato tirpalo perteklių. Palaukia 15—20 min. ir nufiltruoja geltoną švino chromatą.

Filtratas (C) — U, V, W ir fosforo rūgštis.

Švino chromato nuosėdas ištirpina ant filtro azoto rūgštyje ir gautame tirpale identifikuoja chromą 43 psk. aprašytąja vandenilio peroksido ir eterio reakcija.

Urano identifikavimas. Švino chromato filtratą (C) veikia sieros vandeniliu, paskui viriną sieros vandeniliui pašalinti, prideda bromo ir vėl virina, iki pranyks bromo kvapas ir pagaliau nufiltruoja švino sulfido nuosėdas. Gautąjį filtratą (o nesant chromo, filtratą (A)) nugarina iki 30—40 ml, ataušina, neutralina 6-N amoniaku, prideda 5 ml 6-N acto rūgšties, 15 ml 1-N natrio hidrofosfato — Na_2HPO_4 tirpalo ir užvirina. Baltos nuosėdos rodo uraną. Palaukia 15 min., filtruoja ir nuosėdas plauna 1-N amonio nitrato tirpalu.

Filtratas (D) — vanadis ir volframas.

Uranui patikrinti nuosėdas ištirpina karštoje 6-N druskos rūgštyje, tirpalą nugarina ir atlieka 123 psk. aprašytą reakciją su geležies (II) heksacianidu.

Vanadžio identifikavimas. Uranilo amonio fosfato filtratą (D) pašarmina konc. amoniaku ir 10—15 min. leidžia sieros vandenilį (raudona ar violetiškai raudona spalva rodys vanadį, jei nėra molibdeno). Dabar mišinys parūgštinamas 6-N azoto rūgštimi iki ryškiai rūgščios reakcijos. Rūgštis dedama mažomis porcijomis, kad neišsiskirtų volframo sulfidas. Po to pašildoma beveik iki virimo temperatūros ir nufiltruojama vanadžio sulfidai.

Filtratas (F) — volframas (jei buvo fosforo rūgšties). Vanadžiui patikrinti sulfidų nuosėdos ištirpinamos konc. azoto rūgštyje ir gautame tirpale atliekamos 121 psk. aprašytos reakcijos su vandenilio peroksidu ir anilinu arba su H_2O_2.

Volframo identifikavimas. Jei tiriamojoje medžiagoje buvo fosforo rūgšties, tai iš filtrato (F) reikia visų pirma pašalinti

fosforo rūgštis. Tuo tikslu į filtratą (F) dedama konc. amoniako, magnio nitrato ir amonio nitrato tirpalų mišinio, pašildoma iki virimo ir nufiltruojamas magnio amonio fosfatas. Tirpale lieka volframas, kuris identifikuojamas alavo dichlorido reakcija, aprašyta 119 psk.

Pastabos. Chromą ir uraną galima identifikuoti tiesiog (A) filtrate: chromą — su vandenilio peroksidu (43 psk.), o uraną — su kalio geležies (II) heksacianidu (123 psk.). Vanadį taip pat galima identifikuoti filtrate (A), vandenilio peroksido ar anilino reakcijomis (121 psk.), jei tik chromatai suardyti vandenilio peroksidu ar konc. druskos rūgštimi.

Vanadį galima dar ir tokiu būdu identifikuoti. Dalį filtrato (A) garina su konc. druskos rūgšties pertekliumi iki mažo tūrio, paskui prideda azoto rūgšties ir garina iki keleto lašų. Dabar pašarmina amoniaku iki silpnai šarminės reakcijos ir gautąjį tirpalą nufiltravę ar nupylę nuo nuosėdų, suleidžia su 1 ml benzidino acetato. Jei yra vanadžio, atsiranda melsva arba mėlynai žalia spalva.

Berilio identifikavimas. Nuosėdas (B) ištirpina konc. acto rūgštyje ir ekstrahuoja berilį chloroformu, kaip 126 psk. aprašyta. Berilis identifikuojamas su tetraoksiantrachinonu (žr. 126 psk.).

Aliuminio ir cinko identifikavimas. Atskyrus berilį, likusioji medžiaga tirpinama konc. azoto rūgštyje, tirpalas pašarminamas amoniaku, pavirinamas ir perfiltruojamas.

Filtratas (G) — cinkas.

Nuosėdos (H) — aliuminis.

Filtratas (G) parūgštinamas acto rūgštimi ir suleidžiamas su skaidriu sieros vandenilio vandeniu. Mėgintuvėlis užkemšamas, supurtomas ir palaikomas 10 minučių. Baltos nuosėdos rodys esant cinko.

Nuosėdose (H) identifikuojamas aliuminis alizarinu ar aurino trikarboksiline rūgštimi (žr. 44 psk.). Tačiau čia drauge su aliuminiu gali patekti ir uranas. Tokiais atvejais tenka iš pradžių atskirti uranas. Tam tikslui aliuminio hidroksido nuosėdos ištirpinamos druskos rūgštyje, pridedama 20 ml naujai pagaminto 1% natrio hidrokarbonato tirpalo ir filtruojama. Filtrate lieka uranas, o nuosėdose aliuminis.

Tirpalą neutralina HNO_3, prideda $NaHCO_3$ ir H_2O_2 ir šildo uždarame inde.

Filtratas — Na_2CrO_4, $Na_4UO_2(CO_3)_3$, Na_3VO_4, Na_2WO_4, Na_3PO_4. Prideda HNO_3 ir $Pb(NO_3)_2$.

Geltonos $PbCrO_4$ nuosėdos. Deda HNO_3, eterio ir H_2O_2.

Mėlynas eterio sluoksnis (H_3CrO_7).

Tamsiai raudonos $K_2UO_2Fe(CN)_6$ nuosėdos.

Filtratas — $UO_2(NO_3)_2$, H_3VO_4, $H_5PO_4(WO_3)_{12}$, $Pb(NO_3)_2$. Leidžia H_2S, nufiltruoja PbS, virina, deda Br, neutralina, deda CH_3COOH ir $Na_2H\ PO_4$.

Nuosėdos — $UO_2NH_4PO_4$. Tirpina HCl, išgarina, deda $K_4Fe(CN)_6$

Filtratas — H_3VO_4, $H_3PO_4(WO_3)_{12}$. Deda NH_4OH, leidžia H_2S ir parūgština HNO_3.

Nuosėdos — V_2S_{4-5}. Deda HNO_3 ir H_2O_2.

Filtratas — $H_3PO_4(WO_3)_{12}$ $VO(NO_3)_2$. Deda NH_4OH, $Mg(NO_3)_2$, nufiltruoja $MgNH_4PO_4$, išgarina ir deda HNO_3.

Oranžiškai raudonas pervanadžio rūgšties tirpalas.

Nuosėdos — H_2WO_4. Ištirpina NH_4OH išgarina, deda $SnCl_2$, šildo, deda HCl, šildo, aušina ir filtruoja.

Nuosėdos — mėlyni 5-valenčio volframo junginiai.

Nuosėdos — $Al(OH)_3$, $ZnCO_3$, $BeCO_3$, uranilo ir Al vanadatai. Tirpina konc. CH_3COOH ir ekstrahuoja chloroformu.

CCl_3H tirpalas — BeO. $3Be(CH_3COO)_2$. Išgarina, deda H_2O ir NH_4OH ir šildo.

Baltos $Be(OH)_2$ nuosėdos.

Vandeninis tirpalas — Zn ir Al. Tirpina HNO_3, deda NH_4OH, virina ir filtruoja.

Nuosėdos $Al(OH)_3$

Filtratas $Zn(NH_3)_4(NO_3)_2$. Deda CH_3COOH ir H_2S.

Baltos ZnS nuosėdos.

142. NIKELIO, CIRKONIO IR CERIO GRUPĖS

Tų trijų grupių elementai analizės eigoje patenka į 140 psk. nuosėdas (D) ir nuosėdas (H). Tačiau tas nuosėdas sumaišyti ir iš karto analizuoti nepatartina, nes atskirai jas analizuojant lengviau atskiriami ir identifikuojami kai kurie elementai.

Mangano atskyrimas. 140 psk. nuosėdas (H) ištirpina 6-N druskos rūgštyje. Skaidrų skystimą garina beveik sausai, o

liekanas garina drauge su azoto rūgštimi iki 1 ml tūrio. Taip paruoštą medžiagą perkelia į Erlenmeierio kolbutę, apipila 10 ml konc. azoto rūgšties ir įstato kolbutę į indą su verdančiu vandeniu. Virindami vandenį deda į skystimą mažomis porcijomis 0,5 ml smulkiai sutrintą kalio chloratą — $KClO_3$ ir laiko 2—3 minutes vandens virimo temperatūroje. Jei išsiskiria MnO_2, tai deda dar kalio chlorato vis po 0,5 ml, kiekvieną kartą šildydami tiriamąjį mišinį, kol nusėda visas manganas. Mangano dioksido nuosėdas filtruoja pro filtruojamąjį tiglį.

Nuosėdose — mangano dioksidas. Manganui patikrinti atliekama reakcija su švino dioksidu (žr. 41 psk.).

Filtratas (A) — nikelio grupė (be Mn) ir cerio grupė.

Nikelio, kobalto ir cinko atskyrimas. Filtratą (A) nugarina iki 1—2 ml, prideda 30 ml šalto vandens, pašarmina 6-N amoniaku iki silpnai šarminės reakcijos ir prideda 2 ml amoniako pertekliaus.

(a) Jei nuo amoniako nuosėdų nesusidaro (nesant Zr, Ti, Ce, Th), leidžia silpną sieros vandenilio srovę, kol tirpalas ima kvepėti H_2S. Jei čia pradingtų šarminė reakcija, deda dar amoniako ir pašildo iki virimo. Juodos nuosėdos — Co, Ni, baltos — Zn. Nuosėdas nufiltruoja, o filtratą išpila lauk.

Nuosėdos (B) — nikelis, kobaltas, cinkas. Analizuoja pagal 63 psk.

(b) Jei veikiant amoniaku, nuosėdų išsiskiria, tai deda 6-N acto rūgšties iki rūgščios reakcijos. Jei nuosėdos čia neištirpsta, jas nufiltruoja ir prijungia prie 140 psk. nuosėdų (D). Į skaidrų tirpalą deda 10 ml 3-N amonio acetato, pašildo iki 70—80° ir leidžia silpną sieros vandenilio srovę, kol skystimas 5 min. pastovėjęs ir suplaktas nenustoja H_2S kvapo. Mišinį ataušina, prisotina sieros vandeniliu, pašildo iki 70—80° ir vėl prisotina sieros vandeniliu. Juodos nuosėdos — Co, Ni, baltos — Zn. Karštą skystimą filtruoja ir nuosėdas plauna šaltu H_2S vandeniu.

Nuosėdos (B) — nikelis, kobaltas, cinkas. Analizuoja pagal 63 psk.

Filtratą virina, kol išlekia sieros vandenilis. Jei čia išsiskirtų nuosėdų, jas nufiltruoja ir išmeta lauk, o filtratą pašarmina 6-N amoniaku ir prideda 2 ml amoniako pertekliaus. Nuosėdas (cerio grupė) nufiltruoja ir perplauna vandeniu, o filtratą išpila lauk.

Nuosėdos (C) — cerio grupė.

Cerio ir torio atskyrimas nuo cirkonio ir titano. Nuosėdas (C) sujungia su 140 psk. nuosėdomis (D), apipila 5—10 ml 6-N druskos rūgšties ir išgarina beveik sausai. Liekanas suplauna vandeniu į platinos lėkštelę ir išgarina ant vandens vonios iki sauso. Į liekanas deda 2 ml vandens, 0,5 ml konc. fluoro vandenilio, 1 ml 6-N druskos rūgšties ir dar 9 ml vandens. Jei liktų daug neištirpusių nuosėdų, įlašina dar fluoro vandenilio. Po to mišinį šildo ant vandens vonios 5 min, filtruoja per popierinį filtrą bakelitiniame piltuve ir perplauna nuosėdas.

Nuosėdos (E) — toris ir ceris.

Filtratas (F) — cirkonis ir titanas.

Cirkonio ir titano identifikavimas. Į filtratą (F) platinos lėkštėje prideda 3 ml 6-N sieros rūgšties, garina ir kaitina, kol ima lėkti sieros rūgšties garai. Liekaną ataušina, prideda 5 ml vandens, 10 ml 3% vandenilio peroksido ir filtruoja. Oranžiškai geltona ar oranžiškai raudona spalva rodo, kad esama titano. Į tirpalą deda 10 ml 1-N natrio hidrofosfato — Na_2HPO_4 ir palieka pusvalandžiui. Baltos nuosėdos rodo cirkonį. Nuosėdas nufiltruoja ir į filtratą deda po truputį smulkaus natrio sulfito, kol pradingsta spalva. Baltos nuosėdos rodo titaną.

Cerio ir torio identifikavimas. Nuosėdas (E) perkelia į platinos lėkštę ar tiglį, prideda 2—4 ml konc. sieros rūgšties ir kaitina, kol ima lėkti daug sieros rūgšties garų. Skystimą ataušina, supila į 20 ml vandens, pašarmina 6-N amoniaku ir filtruoja. Filtratą išpila lauk, o nuosėdas perplauna ir ištirpina 6 ml konc. azoto rūgšties, prideda 1 g kieto kalio chlorato, uždengia lėkštelę laikrodžio stiklu ir šildo 5 min. ant vandens

35 lent. **Nikelio, cirkonio ir cerio grupių analizės schema**

Nuosėdos, gautos veikiant Na_2O_2 (po nusodinimo su $(NH_4)_2S$) — Mn, (Zn), Co, Ni, Ce, Th hidroksidai. Ištirpina HCl, išgarina ir šildo su HNO_3 ir $KClO_3$.

Nuosėdos — MnO_2. Deda PbO_2 ir HNO_3 ir virina.

Violetinis $HMnO_4$ tirpalas.

Filtratas — Zn, Co, Ni, Ce, Th nitratai. Pridedа NH_4OH, parūgština CH_3COOH, leidžia H_2S.

Nuosėdos — ZnS, CoS, NiS, tirpina šaltoje 1-N HCl.

Filtratas — $ZnCl_2$(Co, Ni). Deda NaOH ir Na_2O_2.

Liekanos — CoS, NiS.

Filtratas — $NaHZnO_2$. Deda $(NH_4)_2S$.

Nuosėdos — $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_{2\text{-}3}$. Šildo su HCl ir $KClO_3$.

Baltos ZnS nuosėdos

Tirpalas — $NiCl_2$ ir $CoCl_2$. Garina sausai, ištirpina H_2O, deda sotaus $NaHCO_3$ tirpalo ir Br vandens. $Na_3Co(CO_3)_3$ pažaliuoja. Virina.

Mėlynai juodos $Ni(OH)_3$ nuosėdos.

Filtratas — ceris, toris. Pašalina H_2S, deda NH_4OH, filtruoja (filtratą išmeta).

Nuosėdos — Ce, Th hidroksidai. Ištirpina HCl, išgarina, prideda HF.

Filtratas — Zr, Ti (Zn, Co, Ni) fluoridai. Beveik neutralina NH_4OH, leidžia H_2S.

Nuosėdos — ZnS, CoS, NiS.

Filtratas H_2ZrF_6, H_2TiF_6, (CoF_2, NiF_2). Išgarina su H_2SO_4, deda H_2O, H_2O_2 ir Na_2HPO_4.

Baltos $Zr(HPO_4)_2$ nuosėdos.

Oranžinis $TiO_2 . H_2O_2$ tirpalas.

Nuosėdos nuo Na_2O_2 po nusodinimo su CH_3COONH_4 — Zr, Ti, Ce, Th, (Zn), Co, Ni hidroksidai.

Nuosėdos — Th, Ce fluoridai. Garina su H_2SO_4, deda NH_4OH ir filtruoja. Nuosėdas ištirpina HNO_3, deda $KClO_3$, KJO_3 ir H_2O_2.

Nuosėdos - $Th(JO_3)_4$. Garina su HCl, deda H_2O_2.

Filtratas - ceris. Deda NH_4OH.

Baltos $ThO_2H_2O_2$ nuosėdos.

Oranžinės $CeO_2.H_2O_2$ nuosėdos.

vonios. Po to prideda 20 ml 0,35-N KJO_3 tirpalo, greitai ataušina ir po 10 min. filtruoja. Nuosėdas perplauna nedideliu vandens kiekiu su 10% 0,35-N kalio jodato. Baltos nuosėdos rodo torį, o geltonos — cerį. Nuosėdas suplauna į kolbą, pavartodami 18 ml 2% vandenilio peroksido, prideda 5 ml konc. azoto rūgšties, šildo 5 min. arti virimo, prideda 10 ml 0,35—N kalio jodato, ataušina ir po 10 min. filtruoja. Baltos nuosėdos rodo torį, o filtrate lieka ceris.

Pastabos. — Šildant su vandenilio peroksidu ir azoto rūgštimi, mažai tirpus $Ce(JO_3)_4$ virsta tirpiu $Ce(JO_3)_3$. Nedaug $Th(JO_3)_4$ taip pat čia ištirpsta, bet pridėjus KJO_3 jisai vėl nusėda.

Labai svarbu vartoti tirpalų kiekius duotų koncentracijų, tiksliau kalbant, reikia išlaikyti duotus koncentracijų santykius, nes tik tuomet toris atsiskiria nuo cerio.

Torio patikrinimas. Nuo kalio jodato gautos torio nuosėdos ištirpinamos, plaunant pakartotinai 5—10 ml karštos konc. 6-N druskos rūgšties. Tirpalas išgarinamas sausai. Liekanos suvilgomos konc. druskos rūgštimi ir garinama ant vandens vonios, kol nustoja kvepėti HCl. Po to prideda 2 ml vandens, 2 lašu 6-N druskos rūgšties ir 5 ml 2% vandenilio peroksido. Mišinį išpila į mėgintuvėlį ir 10 min. šildo iki 60—70°. Baltos kuokštuotos nuosėdos rodo, kad esama torio.

Pastaba. Antrą kartą garinant su druskos rūgštimi, redukuojasi jodatas ir toris virsta tirpiu chloridu. Pridėti du lašu druskos rūgšties sulaiko cerį (ir kitus lantanidus) tirpale, o jau 0,5 mg torio nusėda $ThO_2 . H_2O_2$ pavidalu (esant tirpale iki 50 mg cerio.).

Cerio patikrinimas. Torio jodato filtratas pašarminamas 6-N amoniaku ir pašildomas iki virimo. Esant bent 0,2 mg cerio, išsiskiria geltonos arba oranžinės kuokštuotos $CeO_2 . H_2O_2$ nuosėdos.

XI. LENTELĖS

36 lent.[1]) **Druskų tirpimas vandenyje ir rūgštyse**

Vandenyje ištirpsta visi	Vandenyje tirpsta tik šarm. metalų druskos	Vandenyje tirpsta tik šarm. ir žemės šarm. metalų druskos
Chloratai	Arsenatai	Cianidai
Hipochloritai	Arsenitai	Fe heksacianidai
Hipofosfitai	Boratai	Hidrokarbonatai
Manganatai	Citratai	Hidrosulfitai
Nitratai	Fosfatai	Rodanidai
Permanganatai	Jodatai	Sulfidai
	Karbonatai	
	Molibdatai	
	Oksalatai	
	Selenitai	
	Silikatai	
	Sulfitai	
	Teluratai	
	Teluritai	
	Tartaratai	
	Volframatai	

[1]) 1—35 lentelės įdėtos tekste (žr. turinį).

Vandenyje tirpsta visi	Išskiriant
Acetatai	$AgCH_3COO$, $HgCH_3COO$
Bromidai	AgBr, CuBr, HgBr, $PtBr_2$, AuBr, $PbBr_2$, TlBr
Chloridai	AgCl, CuCl, HgCl, $PtCl_2$, AuCl, $PbCl_2$, TlCl
Cianatai	AgCNO, $Pb(CNO)_2$
Jodidai	AgJ, HgJ, HgJ_2, CuJ, PdJ_2, TlJ, PbJ_2
Nitritai	$AgNO_2$
Perchloratai	$KClO_4$
Sulfatai	$CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3BeH_2O$
Tiosulfatai	$Ag_2S_2O_3$, BaS_2O_3, PbS_2O_3

Vandenyje tirpsta šarm. metalų druskos	Be to, tirpsta
Chromatai	$CaCrO_4$, $MgCrO_4$, $ZnCrO_4$, $MnCrO_4$, $Fe_2(CrO_4)_3$, $CuCrO_4$
Fluoridai	AgF, HgF

HCl arba HNO_3 neištirpsta	HCl + HNO_3 neištirpsta
AgCl, AgBr, AgJ, AgCN AuCl, $PtCl_2$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, HgS, CaF_2, SnS_2, SiO_2, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, dauguma silikatų, lydytas $PbCrO_4$ ir kaitinti — Al_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2, SnO_2, Sb_2O_4	AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, CaF_2, lydytas $PbCrO_4$, kaitintas Al_2O_3, SiO_2, daugelis silikatų, natūralus TiO_2 ir SnO_2

37 lent. CH_3COOH lyg. svor. ir konc. 20° temper.

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
0,9997	1	1,0336	26	1,0583	51	1,0699	76
1,0012	2	1,0348	27	1,0590	52	1,0700	77
1,0026	3	1,0360	28	1,0597	53	1,0700	78
1,0041	4	1,0372	29	1,0604	54	1,0700	79
1,0055	5	1,0383	30	1,0611	55	1,0699	80
1,0069	6	1,0394	31	1,0618	56	1,0698	81
1,0084	7	1,0405	32	1,0624	57	1,0696	82
1,0098	8	1,0416	33	1,0630	58	1,0694	83
1,0112	9	1,0426	34	1,0636	59	1,0691	84
1,0126	10	1,0437	35	1,0642	60	1,0688	85
1,0140	11	1,0448	36	1,0648	61	1,0684	86
1,0154	12	1,0458	37	1,0653	62	1,0679	87
1,0168	13	1,0468	38	1,0658	63	1,0674	88
1,0181	14	1,0478	39	1,0663	64	1,0668	89
1,0195	15	1,0488	40	1,0667	65	1,0660	90
1,0208	16	1,0498	41	1,0671	66	1,0652	91
1,0222	17	1,0507	42	1,0675	67	1,0643	92
1,0235	18	1,0516	43	1,0679	68	1,0632	93
1,0248	19	1,0525	44	1,0683	69	1,0620	94
1,0261	20	1,0534	45	1,0686	70	1,0606	95
1,0274	21	1,0543	46	1,0689	71	1,0589	96
1,0287	22	1,0551	47	1,0691	72	1,0570	97
1,0299	23	1,0559	48	1,0693	73	1,0549	98
1,0312	24	1,0567	49	1,0695	74	1,0525	99
1,0324	25	1,0575	50	1,0697	75	1,0497	100

38 l e n t. **HNO_3 lyg. svor. ir konc. 15° temper.**

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
1,005	1,00	1,205	33,09	1,405	66,40
1,010	1,90	1,210	33,82	1,410	67,50
1,015	2,80	1,215	34,55	1,415	68,63
1,020	3,70	1,220	35,28	1,420	69,80
1,025	4,60	1,225	36,03	1,425	70,98
1,030	5,50	1,230	36,78	1,430	72,17
1,035	6,38	1,235	37,53	1,435	73,39
1,040	7,26	1,240	38,29	1,440	74,68
1,045	8,13	1,245	39,05	1,445	75,98
1,050	8,99	1,250	39,82	1,450	77,28
1,055	9,84	1,255	40,58	1,455	78,60
1,060	10,68	1,260	41,34	1,460	79,98
1,065	11,51	1,265	42,10	1,465	81,42
1,070	12,33	1,270	42,87	1,470	82,90
1,075	13,15	1,275	43,64	1,475	84,45
1,080	13,95	1,280	44,41	1,480	86,05
1,085	14,74	1,285	45,18	1,485	87,70
1,090	15,53	1,290	45,95	1,490	89,60
1,095	16,32	1,295	46,72	1,495	91,60
1,100	17,11	1,300	47,49	1,500	94,09
1,105	17,89	1,305	48,26	1,501	94,60
1,110	18,67	1,310	49,07	1,502	95,08
1,115	19,45	1,315	49,89	1,503	95,55
1,120	20,23	1,320	50,71	1,504	96,00
1,125	21,00	1,325	51,53	1,505	96,39
1,130	21,77	1,330	52,37	1,506	96,76
1,135	22,54	1,335	53,22	1,507	97,13
1,140	23,31	1,340	54,07	1,508	97,50
1,145	24,08	1,345	54,93	1,509	97,84
1,150	24,84	1,350	55,79	1,510	98,10
1,155	25,60	1,355	56,66	1,511	98,32
1,160	26,36	1,360	57,57	1,512	98,53
1,165	27,12	1,365	58,48	1,513	98,73
1,170	27,88	1,370	59,39	1,514	98,90
1,175	28,63	1,375	60,30	1,515	99,07
1,180	29,38	1,380	61,27	1,516	99,21
1,185	30,13	1,385	62,24	1,517	99,34
1,190	30,88	1,390	63,23	1,518	99,46
1,195	31,62	1,395	64,25	1,519	99,57
1,200	32,36	1,400	65,30	1,520	99,67

39 lent. H_2SO_4 lyg. svor. ir konc. 15° temper.

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
1,005	0,95	1,315	40,93	1,625	70,85
1,015	2,30	1,325	42,08	1,635	71,70
1,025	3,76	1,335	43,20	1,645	72,55
1,035	5,23	1,345	44,28	1,655	73,40
1,045	6,67	1,355	45,35	1,665	74,24
1,055	8,07	1,365	46,41	1,675	75,08
1,065	9,47	1,375	47,47	1,685	75,94
1,075	10,90	1,385	48,53	1,695	76,76
1,085	12,30	1,395	49,59	1,705	77,60
1,095	13,67	1,405	50,63	1,715	78,43
1,105	15,03	1,415	51,66	1,725	79,36
1,115	16,36	1,425	52,63	1,735	80,24
1,125	17,66	1,435	53,59	1,745	81,12
1,135	18,96	1,445	54,55	1,755	82,00
1,145	20,26	1,455	55,50	1,765	83,01
1,155	21,55	1,465	56,43	1,775	84,02
1,165	22,83	1,475	57,37	1,785	85,10
1,175	24,12	1,485	58,28	1,795	86,30
1,185	25,40	1,495	59,22	1,805	87,60
1,195	26,68	1,505	60,18	1,815	89,16
1,205	27,95	1,515	61,12	1,821	90,20
1,215	29,21	1,525	62,06	1,823	90,60
1,225	30,48	1,535	63,00	1,825	91,00
1,235	31,70	1,545	63,85	1,827	91,50
1,245	32,86	1,555	64,67	1,829	91,90
1,255	34,00	1,565	65,65	1,831	92,43
1,265	35,14	1,575	66,53	1,833	92,97
1,275	36,29	1,585	67,40	1,835	93,56
1,285	37,45	1,595	68,26	1,837	94,25
1,295	38,61	1,605	69,13	1,839	95,00
1,305	39,77	1,615	70,00	1,841	96,38

40 lent. **HCl lyg. svor. ir konc. 15° temper.**

Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %	Lyg. svor.	Svorio %
1,000	0,16	1,075	15,16	1,145	28,61
1,005	1,15	1,080	16,15	1,150	29,57
1,010	2,14	1,085	17,13	1,152	29,95
1,015	3,12	1,090	18,11	1,155	30,55
1,020	4,13	1,095	19,06	1,160	31,52
1,025	5,15	1,100	20,01	1,163	32,10
1,030	6,15	1,105	20,97	1,165	32,49
1,035	7,15	1,110	21,92	1,170	33,46
1,040	8,16	1,115	22,86	1,171	33,65
1,045	9,16	1,120	23,82	1,175	34,42
1,050	10,17	1,125	24,78	1,180	35,39
1,055	11,18	1,130	25,75	1,185	36,31
1,060	12,19	1,135	26,70	1,190	37,23
1,065	13,19	1,140	27,66	1,195	38,16
1,070	14,17	1,142	28,16	1,200	39,11

41 lent. **HBr lyg. sv. ir konc. 14° temper.**

Lyg. sv.	Svorio %	Lyg. sv.	Svorio %	Lyg. sv.	Svorio %	Lyg. sv.	Svorio %
1,007	1	1,097	13	1,206	25	1,338	37
1,021	3	1,114	15	1,225	27	1,363	39
1,035	5	1,131	17	1,246	29	1,389	41
1,050	7	1,149	19	1,268	31	1,417	43
1,065	9	1,167	21	1,290	33	1,445	45
1,081	11	1,186	23	1,314	35	1,473	47
1,089	12	1,196	24	1,326	36	1,502	49

42 lent. NH_4OH lyg. svor. ir konc. 15° temper.

Lyg. svor.	NH_3 %	Lyg. svor.	NH_3 %	Lyg. svor.	NH_3 %
0,998	0,45	0,958	10,47	0,918	22,39
0,994	1,37	0,954	11,60	0,914	23,68
0,990	2,31	0,950	12,74	0,910	24,99
0,986	3,30	0,946	13,88	0,906	26,31
0,982	4,30	0,942	15,04	0,902	27,65
0,978	5,30	0,938	16,22	0,898	29,01
0,974	6,30	0,934	17,42	0,894	30,37
0,970	7,31	0,930	18,64	0,890	31,75
0,966	8,33	0,926	19,87	0,886	33,25
0,962	9,35	0,922	21,12	0,882	34,95

43 lent. C_2H_5OH lyg. sv. ir konc. 15° temper.

Lyg. sv.	Svorio %	Tūrio %	Lyg. sv.	Svorio %	Tūrio %	Lyg. sv.	Svorio %	Tūrio %
0,9972	1	1,2	0,9427	38	45	0,8742	69	76,1
0,9954	2	2,5	0,9408	39	46	0,8719	70	77,3
0,9920	4	5	0,9388	40	47,8	0,8671	72	78,5
0,9903	5	6,2	0,9368	41	48,2	0,8647	73	79,6
0,9872	7	8,8	0,9348	42	49,3	0,8599	75	81,2
0,9858	8	10	0,9328	43	50,4	0,8575	76	82
0,9830	10	12,5	0,9307	44	51,4	0,8527	78	83,7
0,9817	11	13,7	0,9286	45	52,5	0,8502	79	84,5
0,9791	13	16,1	0,9265	46	53,5	0,8453	81	86,2
0,9779	14	17,3	0,9243	47	54,5	0,8428	82	87
0,9755	16	19,6	0,9222	48	55,6	0,8378	84	88,6
0,9743	17	20,7	0,9200	49	56,6	0,8353	85	89,3
0,9719	19	23,1	0,9178	50	57,7	0,8302	87	90,9
0,9707	20	24,2	0,9156	51	58,7	0,8276	88	91,7
0,9682	22	26,6	0,9134	52	59,7	0,8223	90	93,2
0,9669	23	27,9	0,9089	54	61,7	0,8196	91	93,8
0,9642	25	30,1	0,9066	55	62,7	0,8169	92	94,6
0,9628	26	31,4	0,9021	57	64,6	0,8141	93	95,2
0,9599	28	33,6	0,8998	58	65,6	0,8113	94	96
0,9584	29	34,8	0,8952	60	67,5	0,8085	95	96,6
0,9552	31	37,1	0,8929	61	68,5	0,8056	96	97,2
0,9536	32	38,3	0,8883	63	70,6	0.8027	97	98
0,9501	34	40,5	0,8859	64	71,6	0,7997	98	98,2
0,9483	35	41,6	0,8813	66	73,2	0,7967	99	99,2
0,9446	37	43,9	0,8789	67	74,1	0,7935	100	100

44 lent. **Elementų pavadinimai, ženklai, atominiai svoriai ir atominiai numeriai**

Atom. Nr.	Pavadinimas	Ženklas	At. sv.	Atom. Nr.	Pavadinimas	Ženklas	At. sv.
89	Aktinis	Ac	227	57	Lantanas	La	138,92
50	Alavas	Sn	118,70	3	Litis	Li	6,940
13	Aliuminis	Al	26,97	71	Lutecis	Lu	175,0
6	Anglis	C	12,00	12	Magnis	Mg	24,32
18	Argonas	Ar	39,9	25	Manganas	Mn	54,93
33	Arsenas	As	74,91	43	Mazuris	Ma	98
79	Auksas	Au	197,2	42	Molibdenas	Mo	96,0
7	Azotas	N	14,008	11	Natris	Na	22,997
56	Baris	Ba	137,36	60	Neodimis	Nd	144,27
4	Berilis	Be	9,02	10	Neonas	Ne	20,183
83	Bismutas	Bi	209,00	28	Nikelis	Ni	58,69
5	Boras	B	10,82	41	Niobis	Nb	92,91
35	Bromas	Br	79,916	76	Osmis	Os	191,5
58	Ceris	Ce	140,13	46	Paladis	Pd	106,7
55	Cezis	Cs	132,91	78	Platina	Pt	195,23
17	Chloras	Cl	35,457	84	Polonis	Po	210
24	Chromas	Cr	52,01	59	Prazeodimis	Pr	140,92
30	Cinkas	Zn	65,38	91	Protaktinis	Pa	231
40	Cirkonis	Zr	91,22	88	Radis	Ra	226,05
8	Deguonis	O	16,00	86	Radonas	Rn	222
66	Disprozis	Dy	162,46	75	Renis	Re	186,31
68	Erbis	Er	167,64	45	Rodis	Rh	102,91
63	Europis	Eu	152,0	37	Rubidis	Rb	85,44
9	Fluoras	F	19,00	44	Rutenis	Ru	101,7
15	Fosforas	P	31,02	62	Samaris	Sm	150,43
64	Gadolinis	Gd	157,3	34	Selenas	Se	78,96
31	Galis	Ga	69,72	47	Sidabras	Ag	107,880
26	Geležis	Fe	55,84	16	Siera	S	32,06
32	Germanis	Ge	72,60	14	Silicis	Si	28,06
80	Gyvsidabris	Hg	200,61	21	Skandis	Sc	45,10
72	Hafnis	Hf	178,6	51	Stibis	Sb	121,76
2	Helis	He	4,002	38	Stroncis	Sr	87,63
67	Holmis	Ho	163,5	82	Švinas	Pb	207,22
61	Ilinis	Il		81	Talis	Tl	204,39
49	Indis	In	114,76	73	Tantalas	Ta	180,88
77	Iridis	Ir	193,1	52	Teluris	Te	127,61
70	Iterbis	Yb	173,04	65	Terbis	Tb	159,2
39	Itris	Y	88,92	22	Titanas	Ti	47,90
53	Jodas	J	126,92	90	Toris	Th	232,12
48	Kadmis	Cd	112,41	69	Tulis	Tu	196,14
20	Kalcis	Ca	40,08	92	Uranas	U	238,14
19	Kalis	K	39,096	23	Vanadis	V	50,95
27	Kobaltas	Co	58,94	1	Vandenilis	H	1,0078
36	Kriptonas	Kr	83,7	29	Varis	Cu	63,57
54	Ksenonas	X	131,3	74	Volframas	W	184,0

45 lent. Mendeliejevo periodinė elementų sistema

Periodai	Grupės								
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		^{1}H 1,0078							
1	^{2}He 4,002	^{3}Li 6,94	^{4}Be 9,02	^{5}B 10,82	^{6}C 12,00	^{7}N 14,008	^{8}O 16,0000	^{9}F 19,00	
2	^{10}Ne 20,183	^{11}Na 22,997	^{12}Mg 24,32	^{13}Al 26,97	^{14}Si 28,06	^{15}P 31,02	^{16}S 32,06	^{17}Cl 35,457	
3	^{18}A 39,944	^{19}K 39,096 ^{29}Cu 63,57	^{20}Ca 40,08 ^{30}Zn 65,38	^{21}Sc 45,1 ^{31}Ga 69,72	^{22}Ti 47,9 ^{32}Ge 72,6	^{23}V 50,95 ^{33}As 74,81	^{24}Cr 52,01 ^{34}Se 78,96	^{25}Mn 54,93 ^{35}Br 79,916	^{26}Fe 55,84 ^{27}Co 58,94 ^{28}Ni 58,69
4	^{36}Kr 83,7	^{37}Rb 85,44 ^{47}Ag 107,88	^{38}Sr 87,63 ^{48}Cd 112,41	^{39}Y 88,92 ^{49}In 114,76	^{40}Zr 91,22 ^{50}Sn 118,7	^{41}Nb 92,91 ^{51}Sb 121,76	^{42}Mo 96,0 ^{52}Te 127,61	^{43}Ma 98 ^{53}I 126,92	^{44}Ru 101,7 ^{45}Rh 102,91 ^{46}Pd 106,7
5	^{54}Xe 131,3	^{55}Cs 132,91 ^{79}Au 197,2	^{56}Ba 137,36 ^{80}Hg 200,61	^{57}—^{71} ^{81}Tl 204,39	^{72}Hf 178,6 ^{82}Pb 207,22	^{73}Ta 180,88 ^{83}Bi 209,0	^{74}W 184,0 ^{84}Po 210	^{75}Re 186,31 ^{85}—	^{76}Os 191,5 ^{77}Ir 193,1 ^{78}Pt 195,23
6	^{86}Rn 222	^{87}—	^{88}Ra 226,05	^{89}Ac 227	^{90}Th 232,12	^{91}Pa 231	^{92}U 238,14		

Lantanidai:	^{57}	^{58}	^{59}	^{60}	^{61}	^{62}	^{63}	^{64}	^{65}	^{66}	^{67}	^{68}	^{69}	^{70}	^{71}
	La	Ce	Pr	Nd	Il	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
	138,92	140,13	140,92	144,27		150,43	152,0	157,3	159,2	162,46	163,5	167,64	169,4	173,04	175,0

DALYKŲ RODYKLĖ

Acetatas 203, 265
Acto rūgšties ir amoniako tirpalų pH 19
— — — natrio acetato tirpalų pH 21
Acto rūgšties lyg. sv. ir koncentracija 353
Alavas 104, 181
Alavo hidroksido tirpimas 35
Alavo pogrupio analizės schema 185
— rūgšties metodas fosforo rūgščiai pašalinti 164
Aliuminis 134, 189
Aliuminio grupė 317, 343
— grupės atskyrimo schema 342
— — analizės schema 346
— nikelio, cirkonio ir cerio grupių atskyrimas 340
Amoniako tirpalo lyg. sv. ir koncentracija 357
— ir amonio chlorido, tirpalų pH 21
Amonio hidroksido ir amonio druskų mišiniai 21
— sulfido gaminimas 53
Amonis 148, 196
Analizės eiga 5
Analizinės grupės, anionų 259
—, kationų 171, 174, 177, 316
—, retųjų elementų 316
Anglis 256
Anglies dioksidas 72, 209
— disulfidas 258
Anionų analizės eiga 259
Antroji analizinė kationų grupė 177
Antrosios grupės analizės schema 184
Arsenas 94, 181, 322
Arsenatas 96, 220
Arsenitas 95, 220
Auksas 283, 334
Aukso grupė 317, 333
— grupės atskyrimas 322
— — analizės schema 336
Azidas 250
Azoto rūgšties lyg. sv. ir koncentracija 354

Bario grupė 317
Baris 140, 193
Berilis 307, 345
Betendorfo reagentas 97
Bismutas 108, 183
Borakso stikleliai (perlai) 78
Boratas 221
Bromas 256
Bromidas 242, 273
Bromo vandenilio lyg. sv. ir koncentracija 356
— vanduo 50

Ceris 309
Cerio grupė 317, 340
— grupės atskyrimas 340
Chloratas 252
Chloras 256
Chloridas 239

Chloro gaminimas 54
— vandenilio gaminimas 54
— vanduo 55
Chromas 131, 189, 343
Chromatas 223
Chromo rūgšties mišinio paruošimas 41
Cianidas 204, 266
Cinkas 114, 189
Cirkonio druskų metodas fosforo rūgščiai pašalinti 165
Cirkonio grupė 317, 340
— grupės atskyrimas 340
Cirkonis 304, 348
Citratas 236

Čugajevo reagentas 119

Darbas su kamščiais 41
— — stiklu 41
Darbo taisyklės 39
Dekantavimas 57
Dėmių metodas 8
Destiliavimas 269
Disociacijos konstantos 14
Druskos rūgšties lyg. sv. ir koncentracija 356
Druskų disociacijos laipsnis 13
— tirpimas rūgštyse 352
— — vandenyje 351, 352
Džiovinimas 67

Elektrolitai 11
— silpnieji 12
Elektrolitų mišiniai 20
— įtaka 27
Elementų atominiai svoriai 358
— eiliniai numeriai 358
— pavadinimai 358
— ženklai 358
Etilo alkoholio lyg. sv. ir koncentracija 357

Felingo reagentas 150
Filtrai 58
Filtravimas 57, 66
Filtruojamieji tigliai 60
Fluoridas 223
Formiatas 219
Fosfatas 225
Fosfatų stikleliai (perlai) 77
Fosfitas 237
Fosforas 256
Fosforo rūgšties pašalinimas 164

Garinimas 43, 67
Geležies (II) heksacianidas 246, 273
— (III) „ 247, 273
Geležis 126, 189
Geležies heksacianidų ir rodanido analizės schema 274
Gyvsidabris 89, 176, 182
Griaučiai (skeletas) 78, 231
Griso reakcija 212
Guceito reakcija 96, 103

Hidratuotas 10
Hidrazinas 151
Hidrokarbonatas 210
Hidroksilaminas 150
Hidrolizė 22
Hipochloritas 207, 267
Hipofosfatas 238

Indigo prizmė 74
Indikatoriai 17
Indų valymas 40
Įvadas 6

Jodas 245, 256
Jodatas 254
Jodidas 244, 273
Junginių tirpumas vandenyje 351

Kadmis 113, 183
Kaitinimas 43, 325

Kaitinamasis vamzdelis 70
Kakodilo reakcija 204
Kalcis 137, 195
Kalis 144, 188
Karaoglanovo metodas 269
Karbonatas 208, 267
Kationų analizė 171
— analizės schema 174
— reakcijos 83
Kenksmingų medžiagų pašalinimas 163
Kepenų reakcija 82
Ketvirtoji analizinė kationų grupė 191
Ketvirtosios grupės analizės schema 196
Kobaltas 120, 188
Kobalto stiklas 145
Kokybinės analizės reikšmė 8
— — technika ir metodika 39
Kompleksiniai ionai 34
Kompleksų pasidarymas 27
Koncentracija 10, 15

Laboratorinio darbo taisyklės 39
Lašų analizė 8, 63
— analizės eiga 202
Liepsna 77, 79
Liepsnos nudažymas 73, 197
Litis 147, 199
Lydymas 161, 162

Magnio hidroksido tirpimas 32
Magnis 141, 198
Makro analizė 7
Manganas 122, 189
Manganatas 255
Mangano dioksidas 124
Maršo reakcija 98, 103
Medžiagos tirpinimas 154
— paruošimas analizei 152, 260, 319
— — tirpinimui 152
Mendeliejevo periodinė elementų sistema 359
Metalų paruošimas analizei 169
— sulfidų pasidarymas 36
Mičerlicho reakcija 256
Mikro analizė 8
Molibdenas 291, 326, 339

Natris 145, 188
Neslerio reakcija 149
Netirpios medžiagos 158
Netirpių medžiagų suardymas 158, 320
Nikelis 117, 188
Nikelio grupė 317
— grupės atskyrimas 340
— cirkonio ir cerio grupių analizės schema 349
Niobis 314, 331
Nitratas 250
Nitritas 210, 267
Nuosėdų perplovimas 60, 66
— tirpinimas 62
Nusodinimas 55

Oksalatas 227
Oksidacija — redukcija 29
Oksidintojai 30
Organinių junginių pažinimas 167
— — pašalinimas 168

Paladis 287
Palaidi metaloidai 256
Paruošiamasis ištyrimas 69, 264
Penktoji kationų analizinė grupė 195
Penktosios kationų grupės analizės schema 200
— — — — —, nesant ličio 201
Perchloratas 253
Perjodatas 238
Perlų reakcijos 76
Permanganatas 255
Persulfatas 255
pH 16
Pirmoji anionų analizinė grupė 265
— kationų „ „ 174

Pirmosios kationų grupės analizės schema 176
Platina 279
Platinos vielos įlydymas 42
Polihidrinės rūgštys 14
Pučiamasis vamzdelis 79

Reagentai 6, 45, 172
Reagentų paruošimas 47, 49
Reakcijos kaitinamajame vamzdelyje 70
— pučiamojo vamzdelio liepsnoje 79
Redukcija 29
Reduktoriai 30
Retųjų elementų analizės eiga 316
— — suskirstymo į grupes schema 318
Rodanidas 248
Rūgščių disociacijos konstantos 14
— koncentracijos 46
Rūgštingumo sumažinimas 19

Sausos reakcijos 70, 73, 76, 79
Selenas 275, 322
Seleno grupė 317, 321
Sidabras 83, 176
Sidabro grupė 317, 336
— grupės analizės schema 337
Siera 257
Sieros dioksido gaminimas 54
— rūgšties lyg. sv. ir koncentracija 355
— vandenilio gaminimas 52
— — vandens gaminimas 53
Silicio heksafluoridas 229
Silicis 257
Silikatas 230
Silpnieji elektrolitai 12, 14
Siurbiamoji stiklinė 60
Spalvos pakitimas kaitinant 71, 72
Spektrai 75
Spektrinė analizė 75
Spektroskopas 76
Stibis 99, 181
Stiklelių (perlų) reakcijos 76
Stroncis 139, 194
Sulfatas 232
Sulfidas 213, 268
Sulfidų pasidarymas 36
Sulfitas 215, 268

Šarmingumo sumažinimas 19
Šildymas 43
Švara 40
Šviesos filtrai 74, 145
Švinas 86, 175
Švino chlorido tirpumas 87

Talis 297
Tantalas 313, 331
Tartaratas 233
Teluris 277, 326, 338
Telurio grupė 317, 337
— ir vario grupių analizės schema 340
Teorinė dalis 11
Tigliai 43, 57
Tiosulfatas 218, 268
Tirpalas 10, 47, 50
Tirpinimas 62
Tirpumo sandauga 24
Titanas 301, 348
Titano grupė 317, 328
— grupės atskyrimas 322
— — analizės schema 332
Toris 312
Trečioji anionų analizinė grupė 271
— kationų „ „ 186
Trečiosios kationų grupės analizės schema 191

Uranas 299, 344
Užgrūdintas filtras 60

Vamzdelių lenkimas 41
Vanadis 295, 329, 344
Vandenilio peroksidas 257
Vandens elektrolitinė disociacija 14
Vandens ionų sandauga 15
Varis 110
Vario grupė 317, 337
Vario hidroksido tirpimas 33
— sulfido „ 34
Vartojamieji reagentai 49
Veikiančiųjų masių dėsnis 13
Veikimas garais 68
Volframas 288
Volframo grupė 317, 324
— grupės analizės schema 327
— — atskyrimas 322
—, titano ir aukso grupių atskyrimo schema 324
Vynuogių rūgštis (žr. tartaratas)

TURINYS

Įvadas 5

I. TEORINĖ DALIS

1. Elektrolitai 11
2. Vandens elektrolitinė disociacija 14
3. Indikatoriai 17
4. Rūgštingumo ir šarmingumo sumažinimas 19
5. Hidrolizė 22
6. Tirpumo sandauga 24
7. Kompleksų pasidarymas 27
8. Oksidacija-redukcija 29
9. Nuosėdų tirpimas 31
10. Metalų sulfidų pasidarymas 36

II. KOKYBINĖS ANALIZĖS TECHNIKA IR METODIKA

11. Laboratorinio darbo taisyklės 39
12. Švara ir indų valymas 40
13. Darbas su stiklu ir kamščiais 41
14. Šildymas, kaitinimas ir garinimas 43
15. Reagentai 45
16. Sieros vandenilio gaminimas 52
17. SO_2, HCl ir chloro gaminimas 54
18. Nusodinimas 55
19. Dekantavimas ir filtravimas 57
20. Nuosėdų perplovimas 60
21. „ tirpinimas 62
22. Lašų analizė 63
23. „ analizės technika ir metodika 63

III. PARUOŠIAMASIS MEDŽIAGOS IŠTYRIMAS

24. Bedrosios pastabos 69
25. Reakcijos kaitinamajame vamzdelyje 70
26. Liepsnos nudažymo reakcijos 73
27. Perlų, arba stiklelių, reakcijos 76
28. Reakcijos pučiamojo vamzdelio liepsnoje 79

IV. KATIONŲ REAKCIJOS

29. Sidabras 83
30. Švinas 86
31 Gyvsidabris 89
32. Arsenas 94
33. Stibis 99
34. Alavas 104
35. Bismutas 108
36. Varis 110
37. Kadmis 113
38. Cinkas 114
39. Nikelis 117
40. Kobaltas 120
41. Manganas 122
42. Geležis 126
43. Chromas 131
44. Aliuminis 134
45. Kalcis 137
46. Stroncis 139
47. Baris 140
48. Magnis 141
49. Kalis 144
50. Natris 145
51. Litis 147
52. Amonis 148
53. Hidroksilaminas 150
54. Hidrazinas 151

V. TIRIAMOSIOS MEDŽIAGOS PARUOŠIMAS SISTEMINGAI KATIONŲ ANALIZEI

55. Medžiagos paruošimas tirpinimui 152
56. „ tirpinimas kationų analizei 154
57. Netirpios medžiagos ir jų suardymas 158
58. Kenksmingų medžiagų pašalinimas 163
59. Metalų ir lydinių paruošimas analizei 169

VI. KATIONŲ ANALIZĖS EIGA

60. Analizinės grupės 171
61. Pirmoji analizinė grupė 174
62. Antroji „ „ 177
63. Trečioji „ „ 186
64. Ketvirtoji „ „ 191
65. Penktoji „ „ 195
66. Lašų analizės eiga 202

VII. ANIONŲ REAKCIJOS

67. Acetatas 203
68. Cianidas 204
69. Hipochloritas 207
70. Karbonatas 208
71. Hidrokarbonatas 210
72. Nitritas 210
73. Sulfidas 213
74. Sulfitas 215
75. Tiosulfatas 218
76. Formiatas 219
77. Arsenatas 220
78. Arsenitas 220
79. Boratas 221
80. Chromatas 223
81. Fluoridas 223
82. Fosfatas 225
83. Oksalatas 227
84. Silicio heksafluoridas 229
85. Silikatas 230
86. Sulfatas 232
87. Tartaratas 233
88. Citratas 236
89. Fosfitas 237
90. Hipofosfatas 238
91. Perjodatas 238
92. Chloridas 239
93. Bromidas 242
94. Jodidas 244
95. Geležies (II) heksacianidas 246
96. „ (III) „ 247
97. Rodanidas 248
98. Azidas 250

99. Nitratas 250
100 Chloratas 252
101. Perchloratas 253
102. Jodatas 254
103. Persulfatas 255
104. Manganatas ir permanganatas 255
105. Palaidi metaloidai 256
106. Vandenilio peroksidas 257
107. Anglies disulfidas 258

VIII. ANIONŲ ANALIZĖS EIGA

108. Anionų analizinės grupės 259
109. Tiriamosios medžiagos paruošimas anionų analizei 260
110. Paruošiamasis anionų ištyrimas 264
111. Pirmoji anionų grupė 266
112. Pirmosios grupės analizė Karaoglanovo metodu 269
113. Trečioji anionų grupė 271

IX. RETŲJŲ ELEMENTŲ REAKCIJOS

114. Selenas 275
115. Teluris 277
116. Platina 279
117. Auksas 283
118. Paladis 287
119. Volframas 288
120. Molibdenas 291
121. Vanadis 295
122. Talis 297
123. Uranas 299
124. Titanas 301
125. Cirkonis 304
126. Berilis 307
127. Ceris 309
128. Toris 312
129. Tantalas 313
130. Niobis 314

X. RETŲJŲ ELEMENTŲ ANALIZĖS EIGA

131. Retųjų elementų suskirstymas į analizines grupes 316
132. Medžiagos paruošimas analizei 319
133. Seleno grupė 321

134. Volframo, titano ir aukso grupių atskyrimas 322
135. Volframo grupė 324
136. Titano „ 328
137. Aukso „ 333
138. Sidabro grupės atskyrimas ir analizė 336
139. Telurio ir vario grupių atskyrimas 337
140. Aliuminio, nikelio. cirkonio, cerio, žemės šarminių ir šarminių metalų grupių atskyrimas 340
141. Aliuminio grupė 343
142. Nikelio, cirkonio ir cerio grupės 346

XI. LENTELĖS

1. Acto rūgšties disociacijos laipsnis ir konstanta 13
2. Druskų disociacijos laipsnis 13
3. Rūgščių disociacijos konstantos 14
4. Vandens ionų sandauga 15
5. Indikatorių spalvos pasikeitimas 18
6. Acto rūgšties ir amoniako tirpalų pH 19
7. „ „ ir acetato tirpalų pH 21
8. Amoniako ir amonio tirpalų pH 21
9. Tirpumo sandaugos 25
10. Konc. rūgštys ir amoniakas 46
11. Vartojamieji reagentai 49
12. Laikinis spalvos pakitimas kaitinant 71
13. Pastovus „ „ „ 72
14. Fosforo druskos stiklelių spalvos 77
15. Borakso stiklelių spalvos 78
16. Geležies (II) ir (III) ionų reakcijos 130
17. Kationų į grupes suskirstymo schema 174
18. Pirmosios grupės analizės schema 176
19. Antrosios „ „ „ 184
20. Alavo pogrupio „ „ 185
21. Trečiosios grupės „ „ 191
22. Ketvirtosios grupės analizės schema 196
23. Penktosios grupės „ „ 200
24. „ „ „ „ nesant ličio 201
25. Geležies (II) ir (III) heksacianidų ir rodanido mišinio analizės schema 274
26. Retųjų elementų suskirstymo į grupes schema 318
27. Volframo, titano ir aukso grupių atskyrimo schema 324
28. „ grupės analizės schema 327

29. Titano grupės analizės schema 332
30. Aukso „ „ „ 336
31. Sidabro „ „ „ 337
32. Telurio ir vario grupių analizės schema 340
33. Aliuminio, nikelio, cirkonio ir cerio grupių atskyrimo schema.. 342
34. Aliuminio grupės analizės schema 340
35. Nikelio, cirkonio ir cerio grupių analizės schema 349
36. Druskų tirpimas vandenyje ir rūgštyse 351
37. CH_3COOH lyg. sv. ir konc. 20° temper. 353
38. HNO_3 „ „ „ „ 15° temper. 354
39. H_2SO_4 „ „ „ „ „ „ 355
40. HCl „ „ „ „ „ „ 356
41. HBr „ „ „ „ 14° temper. 356
42. NH_4OH „ „ „ „ 15° temper. 357
43. C_2H_5OH „ „ „ „ „ „ 357
44. Elementų pavadinimai, ženklai, atominiai svoriai ir atominiai numeriai 358
45. Mendelejevo periodinė elementų sistema 359
46. Dalykų rodyklė 361